

**UNTERSUCHUNGEN
ZUM FEHLORDNUNGSABHÄNGIGEN THERMISCHEN
UND PHOTOLYTISCHEN ABBAU DES ZINKOXIDS**

**Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
des Fachbereichs Chemie
der Freien Universität Berlin**

**vorgelegt von
Dipl. Chem. Eike Thull
aus Berlin
1976**

UNTERSUCHUNGEN
ZUM FEHLORDNUNGSABHÄNGIGEN THERMISCHEN
UND PHOTOLYTISCHEN ABBAU DES ZINKOXIDS

Inaugural - Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
des Fachbereichs Chemie
der Freien Universität Berlin



vorgelegt von
Dipl. Chem. Eike Thull
aus Berlin

1976



Gutachter: Prof. Dr. W. Hirschwald

Priv.-Doz. Dr. G. Neumann

Tag der mündlichen Prüfung: 9. 12. 76

Tag der Promotion: 9. 12. 76

Die Ergebnisse der vorliegenden Dissertation wurden teilweise bereits publiziert:

1. Hirschwald W., Thull E., Faraday Discuss. 58 (1974) 176
2. Grunze M., Hirschwald W., Thull E., Proc. 3rd Int. Conf. of Thin Films, Budapest 1975
3. Grunze M., Hirschwald W., Thull E., Z.physik. Chem. NF 100 (1976) 201
4. Grunze M., Hirschwald W., Thull E., Thin solid Films (im Druck)

Inhaltsverzeichnis

	<u>Seite</u>
1. Einleitung und Problemstellung	5
2. Allgemeiner Teil	7
2.1 Der Festkörper Zinkoxid	7
2.2 Fehlordnung und Dotierung	9
2.3 Einwirkung von Sauerstoff	13
2.4. Photoeffekte am Zinkoxid	19
2.5 Der thermische Abbau	20
3. Experimenteller Teil	26
3.1 Thermolyse und Photolyse	26
3.1.1 Apparatur und Meßmethode	27
3.1.2 Proben und Probenvorbehandlung	31
3.1.3 Ausführung der Messungen	33
3.1.4 Meßergebnisse und Auswertung	34
3.2 Flash-Desorption	47
3.2.1 Grundlagen	47
3.2.2 Apparatur und Meßmethode	50
3.2.3 Proben und Probenvorbehandlung	51
3.2.4 Ausführung der Messungen	51
3.2.5 Meßergebnisse und Auswertung	52
3.3 REM-, SIMS- und XPS-Messungen	61
3.3.1 Apparaturen und Meßmethoden	61
3.3.2 Proben und Probenvorbehandlung	62
3.3.3 Meßergebnisse und Auswertung	63
3.3.3.1 REM-Messungen	63
3.3.3.2 SIMS-Messungen	68
3.3.3.3 XPS-Messungen	72

4. Diskussion der Ergebnisse	73
4.1 Einfluß der Vorbehandlung auf die Fehlordnung	73
4.2 Thermolyse und Photolyse	76
4.3 Flash-Desorption	84
4.4 REM-, SIMS-, und XPS- Untersuchungen	90
5. Zusammenfassung	94
6. Literaturverzeichnis	97

1. Einleitung und Problemstellung

Aus Untersuchungen zur Katalyse und dem reduktiven Abbau von Zinkoxid durch H_2 und CO ist bekannt, daß Gitterdefekte an der Oberfläche die katalytische Aktivität bzw. die Reduktionsgeschwindigkeit beeinflussen. Dabei können diese Defekte durch Einbau von Fremdatomen, durch kristallographische Fehler oder durch atomare Eigenfehlordnungen, als Folge eines nichtstöchiometrischen Verhältnisses von Zink und Sauerstoff, entstehen. In jedem Fall sind diese Merkmale eine direkte Folge der Kristallzüchtung und der Vorbehandlung einer Zinkoxidprobe sowie im Moment der experimentellen Untersuchungen eine Frage der physikalisch-chemischen Reaktionen, die die Störstellenkonzentrationen verändern. Im einfachsten Fall geschieht das durch thermisches Aktivieren im Vakuum und oder durch Bestrahlen mit UV-Licht. Sowohl aus Leitfähigkeitsmessungen als auch aus ESR-Untersuchungen werden dann Elektronen-Donator-Zustände nachgewiesen, die dem Zwischengitterzink (Zn_1^+) oder einer Sauerstofflücke $|O|^{+}$ zugeordnet werden, wobei auch trotz zahlreicher anderer Untersuchungsmethoden eine Entscheidung für eine der beiden Fehlordnungstypen gegenwärtig noch offen ist. Ebenso ist die Frage durch welche Art der Vorbehandlung eine gezielte Störstellenkonzentration erreicht werden kann, noch nicht geklärt, zumal es sich immer wieder zeigt, daß Messungen zur Störstellenanalyse, infolge eines Einflusses auf das Probenmaterial selbst, keine eindeutigen Aussagen zulassen.

Untersuchungen zum thermischen Abbau von Zinkoxid haben bisher diese Probleme nicht berücksichtigt, und somit überrascht es nicht, daß in den Diskussionen der experimentellen Ergebnisse bisher vorliegender Arbeiten, Fragen zur Kinetik des schrittweisen Übergangs vom Festkörper in die Gasphase offen blieben. Denn, ist ein Elektronenübergang maßgeblich am Verdampfungsprozeß beteiligt, sollten die elektronischen Eigenschaften, die über Temperatur und Fehlordnung gesteuert werden, einen wesentlichen Einfluß auf die Abbauprozesse haben. In diesem Zusammenhang ist das Thema dieser Arbeit zu verstehen, und es

soll in der vorliegenden Arbeit untersucht werden, welchen Einfluß die Fehlordnung auf den thermischen Abbau unter Langmuir-Bedingungen hat und ob, über die optische Anregung eines geschwindigkeitsbestimmenden Primärschritts, Aussagen zum Mechanismus des Phasenübergangs möglich sind. In diesem Zusammenhang interessieren Fragen der Bindungszustände und zur Diffusion im Festkörperrandschichtbereich, zur Desorption der thermischen Abbauprodukte und zur flächenspezifischen Oberflächentopographie.

Zur Klärung der genannten Probleme erfolgten Untersuchungen an mit Sauerstoff bzw. im Vakuum vorbehandelten Zinkoxidproben, die im Ultrahochvakuum einer Thermolyse und Photolyse durch UV-Bestrahlung unterworfen wurden. Eine massenspektroskopische Analyse gab Auskunft über die Art der Desorptionsprodukte und über die Verdampfungsgeschwindigkeit. In Ergänzung zu diesen Untersuchungen ergaben die Flash-Desorption, Rasterelektronenmikroskopie, Sekundärionenmassenspektroskopie und Photoelektronenspektroskopie ein annähernd einheitliches Bild der dargestellten Probleme im Randschichtbereich des Festkörpers.

2. Allgemeiner Teil

2.1 Der Festkörper Zinkoxid

Zinkoxid kristallisiert im hexagonalen Wurzitgitter mit einer polaren c-Achse, zu der senkrecht Zink- und Sauerstoffatome in Doppellagen angeordnet sind (Abb. 1, [1]). Die Kantenlängen

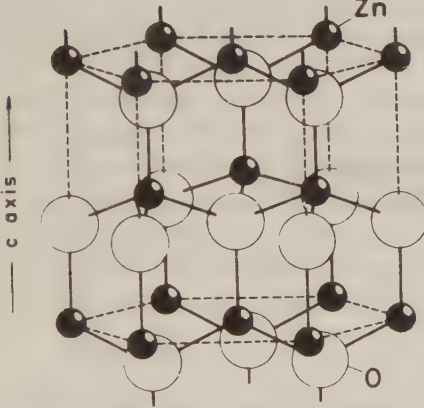
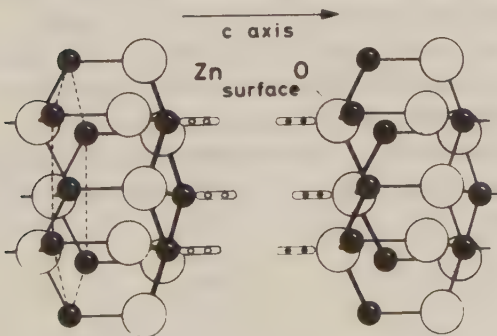


Abb. 1 Wurzitstruktur von ZnO

der Einheitszellen betragen $a_0 = 3,242 \text{ \AA}$ und $c_0 = 5,176 \text{ \AA}$. Der Kristall enthält $4,21 \cdot 10^{22}$ Zinkatome pro cm^3 , und in einer Oberflächenlage befinden sich $1,09 \cdot 10^{15}$ Moleküle/ cm^2 . Von den vier Bindungen eines Atoms liegen drei innerhalb einer Doppelschicht, während die vierte Bindung die Schichten untereinander verbindet. Der Aufbau des Kristalls in Richtung der positiven c-Achse erfolgt so, daß die 0001-Basisfläche aus Zinkatomen besteht, während die negative 000 $\bar{1}$ -Fläche in der anderen

Wachstumsrichtung aus Sauerstoffatomen gebildet wird. Spaltet man den Kristall senkrecht zur c-Achse werden die Doppelschichten nicht getrennt. Heiland und Kunstmann (Abb. 2, [2]) beschreiben



■ filled dangling bond
□ empty dangling bond

○ oxygen ● zinc

Abb. 2

Atommodell der polaren Zinkoxid-Oberflächen

die Bindungsverhältnisse so, daß auf der Zinkspaltfläche senkrecht ungefüllte Orbitale (empty dangling bond) angeordnet sind. Auf der Sauerstoffseite verbleiben im unrelaxierten Zustand pro Atom ein mit zwei Elektronen besetztes Orbital (filled dangling bond).

Für den hypothetisch ungestörten Kristall kann im Volumen, gemäß dem Bändermodell (Abb. 3a), eine Energiedifferenz zwischen Valenzband und Leitungsband von $E = 3,2$ eV angegeben werden, wobei eine Eigenleitung aufgrund einer thermischen Anregung der Valenzelektronen (für $T < 700$ K) ausgeschlossen werden muß.

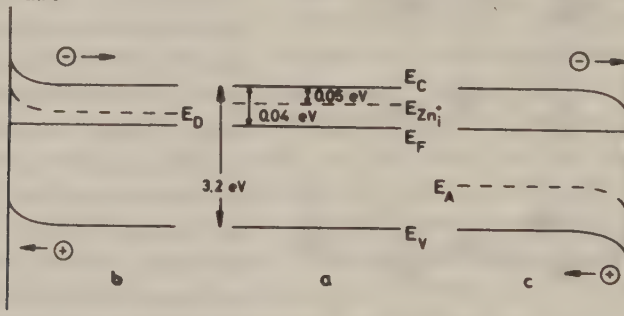


Abb. 3 Bandschema des Zinkoxids, a) Flachbandniveaus im Volumen; b) Bandaufwölbung; c) Bandabwölbung

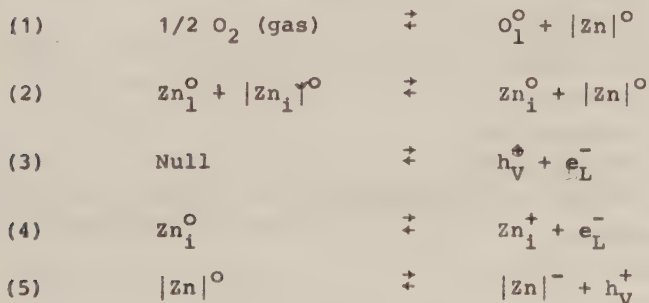
Die beobachtete n-Leitung natürlicher Einkristalle wird Zinkatomen auf Zwischengitterplätzen zugeordnet, die ein Elektron aus einem Störterm dicht unterhalb des Leitbandes (0,05 eV, Abb. 3a) für die n-Leitung zur Verfügung stellen. Die theoretisch ebenfalls mögliche Donatorwirkung von Sauerstoff-leerstellen im Anionenteilgitter kann grundsätzlich nicht ausgeschlossen werden und wird in Kap. 2.2 parallel zur Frenkel-fehlordnung als Schottky-Wagner-Fehlordnung diskutiert. Ein weiterer Term in der verbotenen Zone zwischen 1 und 2,4 eV unterhalb des Leitungsbandes wird in mehreren Arbeiten (s. Kap.2.2) diskutiert, kann aber nach Lage und Art nicht als gesichert angesehen werden.

Neben der in Abbildung 3a angegebenen "Flachbandsituation" wie sie für das Volumen gilt, zeichnet sich die Oberfläche des Halbleiters durch eine Verarmungsrandschicht mit Bandaufwölbung (Abb. 3b) bzw. Anreicherungsrandschicht mit Bandabwölbung (Abb. 3c) aus. Die Verarmung kann dabei nicht nur durch Akzeptorchemisorption (s. Kap. 2.3) sondern auch durch Lokalisierung von Elektronen in Oberflächenzuständen und die Anreicherung durch Fehlordnung der Oberfläche selbst (Zn_i bzw. Sauerstoffleerstelle) erfolgen. Diese Vorgänge können durch Sauerstoffbehandlung im ersten Fall bzw. Hochtemperatur-Vakuumbehandlung oder Reduktion im zweiten Fall bewirkt werden, sind aber insofern "selbstlimitierend" als bei Abwölbung Elektronen in die Randschicht einströmen und dort gegebenenfalls an Oberflächendonatoren lokalisiert werden. Bei Bandaufwölbung werden Elektronen aus der Randschicht verdrängt bzw. Defektelektronen in der Randschicht lokalisiert, so daß auch dieser Vorgang sich selbst begrenzt.

2.2 Fehlordnung und Dotierung

Die im Kapitel 2.1 erwähnten möglichen Fehlordnungstypen im Zinkoxid nach Frenkel bzw. Schottky-Wagner sollen hier parallel diskutiert werden und lassen sich durch die folgenden Grundgleichungen für Kristall und Umgebung darstellen:

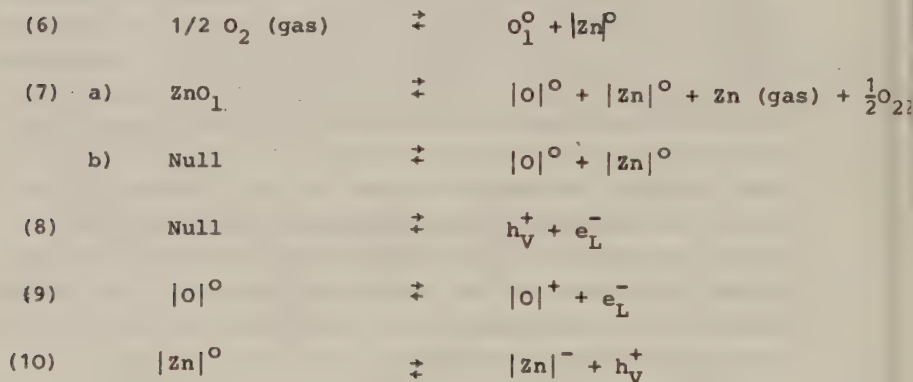
- Frenkelfehlordnung (*)



(*) s. S. 10

In den Gleichungen 1 und 2 wird das Fehlordnungs-
gleichgewicht des Festkörpers mit der angrenzenden Gasphase
beschrieben, während die Gleichungen 3 bis 5 den elektronischen
Zustand des Kristalls aufgrund der Fehlordnung angeben.

- Schottky-Wagner-Fehlordnung (°)



Bei diesem Fehlordnungstyp geben die Gleichungen 6 und 7
wieder das Gleichgewicht des Festkörpers mit der angrenzen-
den Gasphase an, das zu elektrisch neutralen Defekten führt.
Das elektronische Fehlordnungsgleichgewicht resultiert
aus den Ionisationsgleichgewichten der Gleichungen 9 und 10.

(°) - Die Ladungszahlen werden relativ zum Grundgitter
angegeben

- "i" Zwischengitterplatz
- "l" Gitterplatz
- "v" Valenzband
- "L" Leitungsband
- $|\text{Zn}|$ Zinkleerstelle
- $|\text{O}|$ Sauerstoffleerstelle
- e^{-} Elektron
- h^{+} Defektelektron

Die Eigenfehlordnung des Zinkoxids ist von Heiland et al. [3] aus Absorptions- und Diffusionsuntersuchungen mit ^{65}Zn als Fehlordnung vom Frenkeltyp ermittelt worden. Allsopp und Roberts [4] untersuchten mit chemischen Mitteln die Änderung der Zwischengitterzinkkonzentration von polykristallinem ZnO . Proben, die im Vakuum bei 800°C getempert wurden, hatten eine Zn_i -Konzentration von 7,1 p.p.m. Den niedrigsten Zn_i -Gehalt hatten Proben, die zwei Stunden bei 700°C in Luft getempert waren. Übereinstimmend wurde von Norman [5] und Duck [6] festgestellt, daß nach einer Vakuumbehandlung die Zn_i -Konzentration zunimmt und an der Oberfläche gegenüber dem Volumen angereichert ist. Hagemark und Toren [7] ermitteln die Zwischengitterzinkkonzentration aus elektrochemischen Daten und Hallmessungen. Ihre in Zinkdampf getemperten Proben zeigen eine Temperaturabhängigkeit der Fehlordnung gemäß Abb. 4 mit einem vermuteten Sauerstoffüberschuß bei niedrigen Temperaturen.

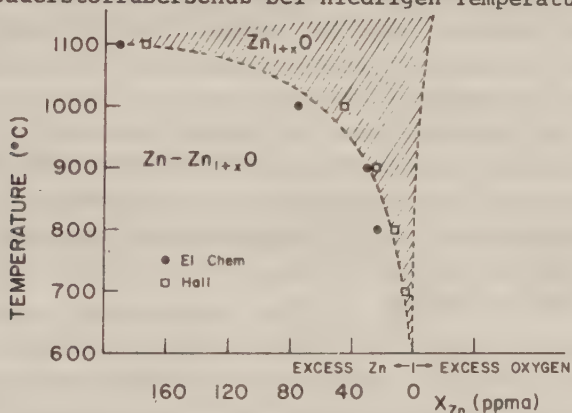
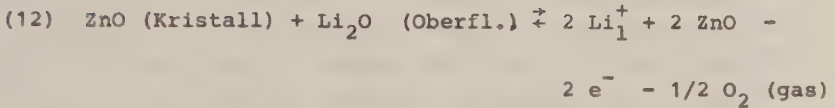
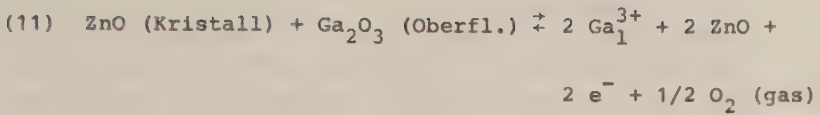


Abb. 4 Temperaturabhängigkeit der Zinkoxid-Fehlordnung nach Hagemark und Toren [7]

In der Arbeit von Panasyuk et al. [8] wird für die Desorption von Zink aus Zwischengitterplätzen eine Aktivierungsenergie von 32 kcal/Mol angegeben.

Neben einer Fehlordnung von Zwischengitterzink im Zinkoxid haben mehrere Autoren andere Fehlordnungsstrukturen angegeben (vermutet). Aus Thermolumineszenzmessungen folgerten Seitz et al. [9], daß durch Sinterung der ZnO-Proben an Luft bei 650 °C Zinkleerstellen $[Zn]$ entstehen, die auch von Galland und Herve [10] durch Beschuß der Proben mit schnellen Elektronen erzeugt werden und mit ESR-Signalen nachweisbar sind. Hoffmann und Hahn [11] behandeln mit Wasserstoff anreduziertes Zinkoxid mit Sauerstoff und interpretieren ihre ESR-Ergebnisse so, daß Sauerstoff auf Zwischengitterplätzen eingebaut wird. Choricuca et al. [12] ermitteln aus ESR-Untersuchungen, daß bei höheren Temperaturen ($T > 370$ °C) Sauerstoff in das ZnO-Gitter eingebaut wird bzw. mit Zwischengitterzink Zinkoxid gebildet wird. Utsch und Hausmann [13] erzeugen einen Donator-term im Bandschema des ZnO durch Glühen der Proben bei 1500 K, wobei das Ausdiffundieren von Sauerstoff, Sauerstofflücken mit einer zweifach negativen Ladung erzeugt. Hagemark und Chaca [14] diskutieren Donatorenterme aus Sauerstoffleerstellen, die 0,165 eV unterhalb des Leitungsbandes liegen sollen. Bogner [15] ermittelt aus Leitfähigkeitsmessungen und Halluntersuchungen Sauerstoffleerstellen als Donatoren mit einem E_D -Wert von 0,39 eV unterhalb des Leitungsbandes. Die durch Vakuumtemperung bei 400 °C entstandenen Störstellen können durch Sauerstoffbehandlung ($p_{O_2} = 20$ atm) bei 850 - 1050 °C wieder gefüllt werden.

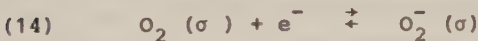
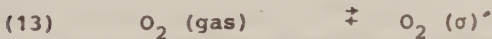
Neben der widersprüchlich diskutierten Eigenfehlordnung des Zinkoxids führt eine Dotierung des ZnO-Kristalls durch Fremdatome wie z. B. Li, Cu, Ga, In u. a. zu weiteren Donator- bzw. Akzeptortermen. Lander [16] berichtet, daß Li unter oxidierenden Bedingungen auf Gitterplätzen substituiert wird (Akzeptorterm) und experimentell eine Verminderung der Leitfähigkeit beobachtet wird. Erfolgt die Li-Dotierung dagegen unter reduzierenden Bedingungen werden die Fremdatome auf Zwischengitterplätzen als Li^+ eingebaut und üben eine Donatorwirkung aus. Norman [17] erzielt eine Li- bzw. Ga-Dotierung durch Tempern von ZnO-Proben mit Li- bzw. Ga-Nitrat und formuliert den Einbau auf Gitterplätzen gemäß Gleichung 11 und 12:



Die Elektronenkonzentration Ga-dotierter Proben wird mit $6,9 \cdot 10^{18}$ Elektronen pro cm^3 (abhängig von der Temperatur und der Zeit der Dotierung) angegeben, während die Störstellenkonzentration Li-dotierter Proben mit $2,6 \cdot 10^{18}$ pro cm^3 ermittelt wurde. Chon und Prater [18] legen aus Leitfähigkeitsmessungen den Donatorterm Li-dotierter Proben 0,057 eV unter die Leitungsbandkante.

2.3 Einwirkung von Sauerstoff

Das System ZnO (fest)/ O_2 (gas) entspricht der Wechselwirkung eines Akzeptorgases auf einen n-Halbleiter. Die Adsorption des Sauerstoffs erfolgt über eine Physisorption (Gl. 13), der eine Chemisorption nachgelagert ist (Gl. 14):



Die für die Chemisorption erforderlichen Elektronen werden aus der Randschicht des Kristalls geliefert, wobei eine Bandaufbiegung an der Oberfläche des Halbleiters erfolgt (Abb. 3b) und experimentell eine Reduzierung der Oberflächenleitfähigkeit beobachtet werden kann. Die an Sauerstoff gebundene Oberflächenladung bedingt mit zunehmenden Bedeckungsgrad den Aufbau einer Potentialbarriere (Schottky-Barriere), die einen weiteren Elektronendurchtritt und damit eine weitere Sauerstoffaufnahme verhindert. Nach einer Abschätzung von Schlosser [20] sollten

bei der Chemisorption ca $5 \cdot 10^{11}$ Plätze im Gleichgewicht unter Normalbedingungen belegt werden. Die Geschwindigkeit der Chemisorption wird von Leysen et al. [21] mit einer Gleichung vom Elovich-Typ - Abnahme der Oberflächenleitfähigkeit logarithmisch mit der Zeit der Sauerstoffeinwirkung - angegeben. Von Heiland und Kunstmann [2] und von van Hove und Leysen [22] wurde festgestellt, daß Sauerstoff schneller auf der Zinkseite (0001) als auf der Sauerstoffseite (000 $\bar{1}$) eine Randschicht mit Ladungsträgererschöpfung erzeugt. Nach Rose [23] beträgt diese Verarmungsrandschicht etwa 10^{-5} cm. Abb. 5 zeigt

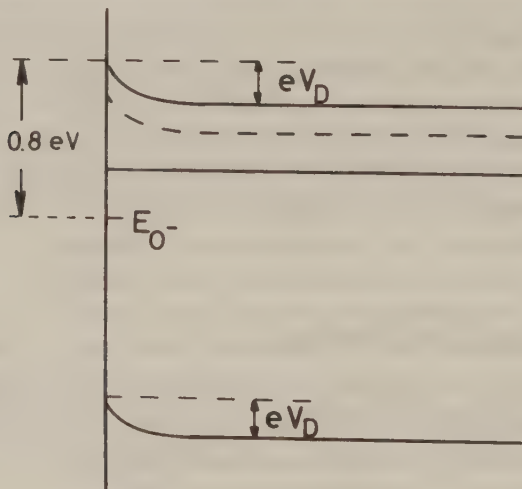
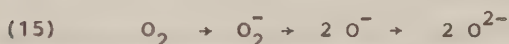


Abb. 5 Bandschema der sauerstoffbelegten ZnO-Oberfläche

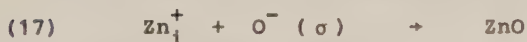
den Vorgang des Elektronenübergangs mit den lokalisierten Energieniveaus der Störstellen. E_{O^-} ist das elektronische Umladungsniveau des adsorbierten Sauerstoffs und eV_D die Schottky-Barriere. Der Wert für $E_{O^-} = 0,8$ eV ist Arbeiten von Leysen [21] und van der Vorst und van Craeynest [24] entnommen. Infolge der Besetzung der Traps mit Elektronen aus dem Leitungsband wird das Umladungsniveau ebenfalls um den Betrag eV_D angehoben.

Die Art der adsorbierten Sauerstoffspezies ist von mehreren Autoren für unterschiedliche Temperaturen bestimmt worden. Chon und Pajares [19] weisen im Temperaturbereich von 100 - 180 °C primär ionogen gebundene O_2^- - Moleküle auf der Zinkoxidoberfläche nach, während im Bereich über 230 °C Sauerstoff bevorzugt atomar als O^- chemisorbiert wird. Cope und Campbell [27] haben mit ESR-Untersuchungen festgestellt, daß bei Sauerstoffeinwirkung die Spindichte des ESR-Signals der freien Leitungselektronen der Donatoren abnimmt und neue Signale auftreten, die der Lokalisierung freier Elektronen an den Chemisorptionszuständen O_2^- und O^- zugeordnet werden können. Eine Bestätigung dieses Befundes sind die Arbeiten von Tench und Lawson [28] sowie von Tanaka und Blyholder [29]. Kwan et al. [30] geben mit Hilfe von ESR-Signalen eine Reaktionsfolge für die Sauerstoffadsorption nach Gleichung 15 an



und werden durch die Arbeit von Choricuca et al. [12] unterstützt, die feststellen, daß oberhalb 370 °C die paramagnetische Form O^- des chemisorbierten Sauerstoffs sich in eine O^{2-} -Form umwandelt.

Die Bedeutung der Sauerstoffadsorption am Zinkoxid liegt in der Wirkung auf die Fehlordnung des ZnO-Kristalls. Aufgrund der starken elektrischen Felder, nach erfolgter Adsorption an der Oberfläche, mit Feldstärken zwischen 10^5 und 10^6 Volt/cm können Zwischengitterzinkionen an die Oberfläche gelangen oder Sauerstoffleerstellen aufgefüllt werden. Die Rekombination erfolgt dann gemäß Gl. 16 u. 17, wenn Zn_1^+ als Donator angesehen wird



oder nach Gl. 18 und 19, wenn es sich um $|O|^{+}$ Donatoren handelt.

$$(18) \quad O_2^{-}(\sigma) + |O|^{+} \rightarrow O(\sigma)$$

$$(19) \quad O^{-}(\sigma) + |O|^{+} \rightarrow \text{Null}$$

In der Arbeit von Mc Vicker [31] wird mit Hilfe von Kröger-Vink-Diagrammen [32] die Auswirkung von Sauerstoff auf die Fehlordnung des Zinkoxids und die Ladungsträgerkonzentrationen im Gleichgewichtsfall angegeben. Da die Frage der Frenkel- oder Schottky-Wagner-Fehlordnung nicht eindeutig geklärt ist, berechnen sie die Gleichgewichtskurven nach beiden Fehlordnungstypen unter der Annahme, daß die Defekte maximal einfach ionisiert sind. Durch weitere Vereinfachungen erhalten sie drei Bereiche im $\log c / \log P_{O_2}$ -Diagramm:

- für sehr niedrige Sauerstoffdrucke überwiegt unter Anwendung der Schottky-Wagner-Fehlordnung die Sauerstoff-leerstellen-Konzentration und die vereinfachte Neutralitätsbedingung lautet

$$(20) \text{ a) } |O| \gg |Zn| \quad \text{und} \quad \text{b) } |O|^{+} = n$$

- Im Übergangsbereich gilt angenähert

$$(21) \quad |Zn|^{-} \approx |O|^{+} \quad \text{offen-}$$

sichtlich aufgrund des Disproportionierungsgleichgewichts

$$(22) \quad |Zn|^{0} + |O|^{0} \rightleftharpoons |Zn|^{-} + |O|^{+}$$

- Für hohen Sauerstoffdruck gilt

$$(23) \quad |Zn| \gg |O| \quad \text{und} \quad |Zn|^{-} \approx p$$

- Die Grenzen der Bereiche liegen bei

$$(24a) \quad |Zn|^{-} = |O|^{+} = n \quad \text{und} \quad (24b) \quad |Zn|^{-} = |O|^{+} = p$$

Analoge Ausdrücke können für den Frenkelfehlordnungstyp angegeben werden

- sehr niedriger Sauerstoffdruck

$$(25) \quad \text{Zn}_i^{+} \gg |\text{Zn}|^{\circ} \quad \text{und} \quad \text{Zn}_i^{+} \approx n$$

- hoher Sauerstoffdruck

$$(26) \quad |\text{Zn}|^{\circ} \gg \text{Zn}_i^{\circ} \quad \text{und} \quad |\text{Zn}|^{-} \approx p$$

- Übergangsbereich

$$(27) \quad \text{Zn}_i^{+} \approx |\text{Zn}|^{-} \quad \text{und} \quad n \approx p$$

Die Abbildungen 6 und 7 zeigen die von Hirschwald und Kirsch [91] berechneten Kröger-Vink-Diagramme unter Berücksichtigung beider Fehlordnungstypen und den oben gezeigten Vereinfachungen. Die notwendigen Gleichgewichtskonstanten der Gleichungen 1 - 10 wurden der Arbeit von Kröger [33] entnommen.

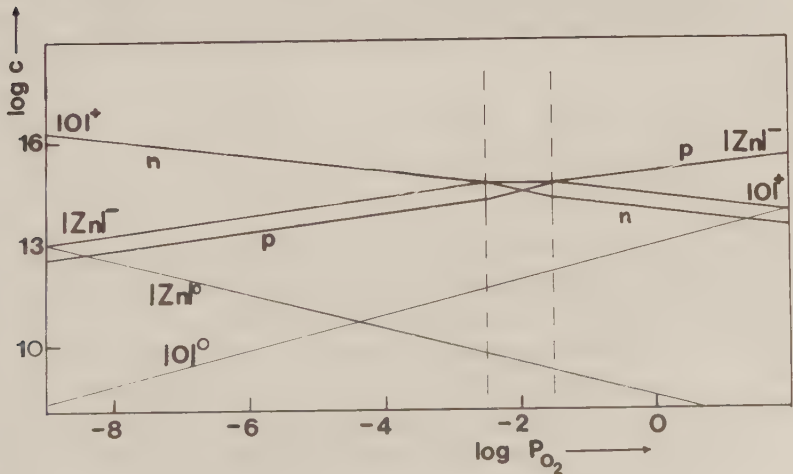


Abb. 6

Kröger-Vink-Diagramm unter Annahme einer Schottky-Wagner-Fehlordnung für eine Temperatur von 700 °C

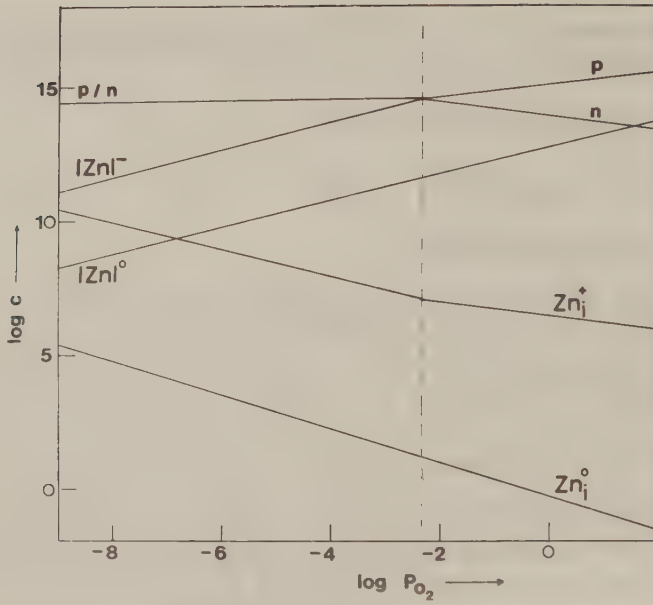


Abb. 7

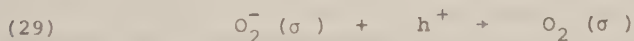
Kröger-Vink-Diagramm unter Annahme einer Frenkelfehl-
ordnung für eine Temperatur von 700 °C

2.4 Photoeffekte am Zinkoxid

Durch Einstrahlen von UV-Licht ($h\nu = 3,2 \text{ eV}$) werden in der Adsorptionsschicht und im Randschichtbereich der Oberfläche von Zinkoxid Photoeffekte beobachtet. Aufgrund der starken Absorption ist die Eindringtiefe von UV-Strahlung in ZnO nur etwa 10^{-5} cm . Eine Bandverbiegung wie sie in Abb. 3 gezeigt ist, kann dann erfolgen, wenn aus dem Photoprozeß



eine unterschiedliche Lokalisierung der Elektronen und Defektelektronen durch Traps erfolgt. Im Bereich der Bandverbiegung begünstigt der Feldgradient eine Trennung von Elektronen und Löchern, was eine Rekombination erschwert. Einer bereits vorhandenen Bandverbiegung wirkt UV-Einstrahlung, wegen der angegebenen Bewegungsrichtung der Elektronen und Defektelektronen im allgemeinen entgegen. Ist z. B. eine Bandaufwölbung ausschließlich einer starken Akzeptorchemisorption zuzuschreiben, bewirkt eine UV-Einstrahlung infolge der Wanderung von Defektelektronen aus der Randschicht zur Oberfläche Photodesorption gemäß Gleichung 29 und 30



Der experimentelle Nachweis einer Photodesorption gelang Molinari [34], der am System ZnO/O_2 die Parameter Druck, Temperatur und Vorbehandlung (Dotierung) variierte und schon bei Raumtemperatur eine Photodesorption des Sauerstoffs feststellte. Kwan [34] deutet seine ESR - Signale so, daß Photodesorption bei anreduziertem ZnO auftritt, während oxidierte Proben den Sauerstoff adsorbieren.

Weitere Probleme wie Photodissoziation bzw. Photoverdampfung diskutieren Hauße [35,36] bzw. Hirschwald und Stolze [37] unter dem Aspekt des Primärschritts einer Elektronen - Lochpaarbildung nach Gleichung 28 infolge von UV-Adsorption.

2.5 Der thermische Abbau

Untersuchungen zum thermischen Abbau von ZnO können in zwei Kategorien eingeteilt werden

- in den Abbau unter Gleichgewichtsbedingungen (Knudsen - Methode [38]) und
- in die sogenannte freie Verdampfung in das Vakuum (Langmuir - Methode [39]).

Während im ersten Fall die Experimente zu thermodynamischen Daten wie Verdampfungsenthalpie, Verdampfungsentropie und freie Verdampfungsenthalpie führen, erhält man aus der freien Verdampfung Daten zur Verdampfungsgeschwindigkeit und deren Temperaturabhängigkeit, die Interpretationen über den Mechanismus und die Kinetik des Verdampfungsprozesses zulassen. Der Ausdruck für J_e , den Verdampfungsstrom unter Gleichgewichtsbedingungen von der Oberfläche eines Festkörpers in die Gasphase, ist gemäß der Herz - Knudsen - Gleichung gegeben durch Gl. 31

$$(31) \quad J_e = \frac{P_e}{(2 \pi m k T)^{1/2}}$$

in der P_e der Gleichgewichtsdruck, m die Masse der verdampfenden Spezies, k die Boltzmannkonstante und T die absolute Temperatur ist. Diese aus der kinetischen Gastheorie abgeleitete Gleichung wird für den Fall einer freien Verdampfung durch den Verdampfungskoeffizienten α_v korrigiert, und es ergibt sich der Zusammenhang für die effektive Verdampfungsgeschwindigkeit J gemäß Gleichung 32

$$(32) \quad J = \alpha_v \frac{P_e}{(2 \pi m k T)^{1/2}}$$

Der Koeffizient α_v berücksichtigt alle kinetischen Hemmungen des Verdampfungsvorgangs und wird empirisch durch Vergleich der Daten aus Knudsen-Messungen und Daten der freien Verdampfung ermittelt. Einen Überblick der hemmenden Einflußfaktoren

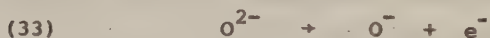
in α_v wird in einer Arbeit von Stolze [40] gegeben. Im allgemeinen gilt, daß bei Interpretationen kinetischer Untersuchungen, an denen Festkörper beteiligt sind, die atomare Struktur der Oberfläche nicht unberücksichtigt bleiben kann, da kristallographisch bedingt, Positionen verschiedener Bindungsfestigkeit existieren. Im Kossel - Stranski - Modell [41,42] wird die Bedeutung von Halbkristallagen (HKL), Stufen und Adatomen beschrieben, und es ist davon auszugehen, daß beim Übergang aus der kondensierten Phase, nach dem Stufenmodell, in die Gasphase, der langsamste Teilschritt die Nettoverdampfungsrate festlegt. Knacke, Stranski und Wolff [43] konnten durch eine Relativberechnung zeigen, daß der stufenweise Verdampfungsmechanismus (HKL - Stufe - Fläche - Gas) viel wahrscheinlicher ist als der direkte Übergang HKL - Gas, was später auch durch statistische Berechnungen von Hirschwald und Stranski [44] bestätigt wurde.

In der folgenden Tabelle 1 sind Enthalpiegrößen angegeben, die aus Ionisierungsenergien, Elektronenaffinitäten, Dissoziationsenthalpien, Desorptionsenergien und Reaktionenthalpien für mögliche direkte und schrittweise Übergänge des Zinkoxidabbaus berechnet bzw. abgeschätzt worden sind. Nach diesem Schema

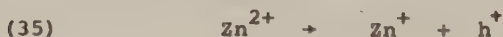
Nr.	ZnO	ΔH [kcal/Mol]
A. Direkter Übergang		
1	$\text{ZnO}_{\text{fest}} \longrightarrow \text{Zn}_{\text{gas}}^+ + \text{O}_{\text{gas}}^-$	355
2	$\text{ZnO}_{\text{fest}} \longrightarrow \text{Zn}_{\text{gas}} + \text{O}_{\text{gas}}$	171
3	$\text{ZnO}_{\text{fest}} \longrightarrow \text{ZnO}_{\text{gas}}$	110
B. Schrittweiser Übergang		
4	$(\text{Zn}^{2+} \text{O}^{2-})_{\text{fest}} \longrightarrow (\text{Zn}^+ \text{O}^-)_{\text{fest}}$	74
5	$(\text{Zn}^+ \text{O}^-)_{\text{fest}} \longrightarrow \text{Zn}_g + \text{O}_g$	ca. 45
6	$\text{Zn}_g + \text{O}_g \longrightarrow \text{Zn}_{\text{gas}} + \text{O}_{\text{gas}}$	ca. 50
7	$(\text{Zn}^+ \text{O}^-)_{\text{fest}} \longrightarrow \text{Zn}_{\text{gas}}^+ + \text{O}_{\text{gas}}^-$	280
8	$(\text{Zn}^+ \text{O}^-)_{\text{fest}} \longrightarrow \text{Zn}_1^+ + \text{O}_{\text{gas}}^-$	140

Tab. 1 [37]

besitzt die Reaktionsfolge 4 - 5 - 6 die größte Wahrscheinlichkeit entsprechend einer Aufteilung von Schritt 2 in Teilschritte. Reaktionsweg 4 mit dem größten Energiebedarf wäre in diesem Schema der geschwindigkeitsbestimmende Schritt und begründet einen dissoziativen Verdampfungsprozeß, wenn als Primärschritt der Übergang eines Elektrons nach folgenden Gleichungen stattfindet:



bzw.



Brewer und Mastik haben zuerst [45] experimentell die thermische Dissoziation des Zinkoxids beim Verdampfungsvorgang festgestellt, und später konnte Anthrop [46], mit der Knudsen-Methode und massenspektroskopischer Analyse der Gasphase, im Gleichgewicht Zinkatome und Sauerstoffmoleküle nachweisen. Hirschwald, Stolze und Stranski [47] haben aus Effusionsmessungen und einer statistischen Abschätzung nachweisen können, daß die Dissoziation bereits auf der Kristalloberfläche bei Abtrennung aus der Halbkristallage erfolgt. Für den Gleichgewichtsdruck über festem ZnO wird in dieser Arbeit die Beziehung

$$(37) \quad \log P_e [\text{Torr}] = - 1,575 \cdot 10^4 T^{-1} + 9,824$$

erhalten, aus der eine mittlere Sublimationsenthalpie im untersuchten Temperaturbereich von 1080 °C bis 1425 °C von $\Delta H = 108,1 \pm 0,9$ [kcal/ Mol_{ZnO}] folgt.

Hirschwald und Grade [48] geben für die Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten $K_p = P_{\text{Zn}} P_{\text{O}_2}^{1/2}$

$$(38) \quad \log K_p = 15,5252 - 2,491 T^{-1}$$

an. In der massenspektroskopischen Analyse ermitteln sie in der Gasphase Zinkatome, Sauerstoffmoleküle und in geringsten Mengen die ZnO-Molekel, deren Entstehen auf eine Gasphasenrekombination zurückgeführt wird.

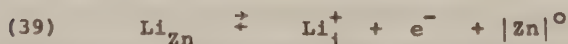
Für den Fall der dissoziativen, freien Verdampfung des Zinkoxids haben Hirschwald und Stolze [37] aus der experimentell ermittelten Aktivierungsenergie die Elektronenanregung als Primärschritt der Bindungstrennung (Gl. 33 - 36) angesehen und mit der Breite der verbotenen Zone im Bändermodell des Zinkoxids verglichen. Für diesen geschwindigkeitsbestimmenden Schritt (Tab. 1, Nr. 4) ergaben sich aus gravimetrischen Untersuchungen Aktivierungsenergien von etwa 78 kcal (s. Tab. 2).

Hoenig [49] gibt aus gravimetrischen Untersuchungen etwas höhere Aktivierungsenergien an und deutet die Desorption der Dissoziationsprodukte von der Oberfläche, aufgrund des sehr kleinen Verdampfungskoeffizienten, als den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt.

Galluzzo und Searcy [50] untersuchen die Anisotropie der freien Verdampfung der polaren Basisflächen mit der Torsionsmethode. Dabei unterscheiden sich die Verdampfungsgeschwindigkeiten der 0001-Fläche von der 000 $\bar{1}$ -Fläche um den Faktor 4. Die Autoren vermuten den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt in der Desorption unter der Annahme, daß die Desorptionsprodukte Zinkatome und Sauerstoffmoleküle sind.

Kohl et al. [51] dagegen haben massenspektroskopisch nachgewiesen, daß Zink- bzw. Sauerstoffatome desorbieren. Dieser Auffassung muß eher zugestimmt werden, da eine Rekombination in der Gasphase, wie sie in der Knudsenzelle möglich ist, aufgrund der apparativen Anordnung in der Arbeit von Kohl ausgeschlossen werden kann. Die Verdampfungsgeschwindigkeiten von 0001- und 000 $\bar{1}$ -Fläche unterscheiden sich im untersuchten Temperaturbereich um Faktoren zwischen 5 und 10. In einem ersten Aufheizzyklus, im UHV (Ultrahochvakuum) gespaltener

ZnO-Basisflächen (Heizrate 1 K/s). beobachten die Autoren eine nicht reproduzierbare Sublimation von Zink- und Sauerstoffatomen ab Temperaturen oberhalb von 380 °C (0001-Fläche) bzw. oberhalb von 550 °C (000 $\bar{1}$ -Fläche). Die Menge an desorbierenden Atomen schätzen sie aus der Empfindlichkeit des Massenspektrometers für Sauerstoff zu etwa einer Monolage ab. Den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt sehen Kohl und Mitarbeiter in der dissoziativen Abtrennung eines Zink- bzw. Sauerstoffatoms von der 0001- bzw. 000 $\bar{1}$ -Fläche und erklären es mit dem Unterschied der Aktivierungsenergien, bedingt durch die unterschiedliche chemische Umgebung der primär dissoziierenden Teilchen. Mc Vicker [31] untersucht die Verdampfung von ZnO-Basisflächen undotierter und Li-dotierter Einkristalle. Die Aktivierungsenergien unterscheiden sich zwischen beiden Materialien nur wenig. Die Verdampfungsgeschwindigkeit der undotierten Basisflächen unterscheiden sich um Faktoren zwischen 3 und 4, während Li-dotierte Kristalle an der 0001-Fläche eine neunmal und an der 000 $\bar{1}$ -Fläche eine dreißigmal höhere Verdampfungsrate zeigen. Die Verdampfungskoeffizienten liegen zwischen 10^{-3} und 10^{-4} . Die Zunahme der Thermolyse Li-dotierter Kristalle besteht nach dem Modell von Mc Vicker in einer Reaktion von Lithium auf Gitterplätzen nach Gleichung 39



in Verbindung mit einer Abnahme der Oberflächenladung, woraus eine Zunahme der Verdampfungsgeschwindigkeit resultieren soll. Die Diskussion über den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt führt zu keinem Ergebnis, da ihre Prüfung auf einen desorptionskontrollierten Abbau nicht mit den Ergebnissen der Experimente übereinstimmt.

Eine Zusammenfassung der referierten Ergebnisse zeigt Tabelle 2.

Autoren	Experimentelle Methode	Probe	ΔH_v [kcal]	E_a [kcal]	αv	Temperatur [°C]	Geschw.-best. Schritt	MS- Analyse
Coughlin 58	K./Torsionswaage	polyk.	110,5	--	--	1010-1200	---	---
Anthrop 46	K.	polyk.	--	--	--	1100-1400	---	Zn, O ₂
Hirschwald, 47								
Stolze, Stranski	K./gravimetrisch	polyk.	108,1	--	--	1080-1425	---	---
Hirschwald,								
Grade 48	K./MS	polyk.	107,6	--	--	827-1347	---	ZnO, Zn, O ₂
Hirschwald,								
Stolze 37	L./gravimetrisch	0001	--	78,4	$9,1 \cdot 10^{-3}$		Tab. 1, Nr. 4	---
			--	78,1	$2,6 \cdot 10^{-3}$			
		1010	--	78,5	$1,6 \cdot 10^{-3}$	863-1112		
Hönig 49								
		polyk.	--	88,5	$2,4 \cdot 10^{-3}$	974-1270	Tab. 1, Nr. 6	---
		1010	--	84,3	$7,2 \cdot 10^{-3}$			
Hirschwald,	L./gravimetrisch	polyk.	--	89,6	$5,3 \cdot 10^{-3}$	935-1094	Tab. 1, Nr. 4	---
Thull 25		1010	--	84,3	$7,3 \cdot 10^{-3}$			
Galluzo,	L./Torsionswaage	0001	--	92,6	$2,0 \cdot 10^{-2}$	1120-1270	Desorption von	---
Searcy 50		0001	--	36,7	$3,0 \cdot 10^{-3}$		Zn und O ₂	
Kohl 51	L./MS	0001	--	85	--	380- 900	Tab. 1, Nr. 6	Zn, O
		0001	--	71	--			ZnO
Mc Vicker 31	L./gravimetrisch	0001	--	82,9	10^{-3}	902-1055	---	---
		0001	--	90,9	10^{-4}			
	Li-dot.	0001	--	78,3				
	Li-dot.	0001	--	80,6				
Das 26	L./gravimetrisch	0001	--	88,8	0,12		---	---
		0001	--	72,1	bis 0,025	950-1200		

* Knudsen-Methode, ** Langmuir-Methode

Tab. 2

3. Experimenteller Teil

Experimentelle Untersuchungen am Zinkoxid verlangen, um reproduzierbar und mit Ergebnissen anderer Autoren vergleichbar zu sein, definierte Proben. Dabei hat das Probenmaterial selbst und die Vorbehandlung der Proben, bis zum Einsatz in den Messungen, einen wesentlichen Einfluß, wobei Störungen durch Fremdatome noch nicht berücksichtigt sind.

In dieser Arbeit soll das Problem der Vorbehandlung, durch Sauerstoffvorbehandlung (sauerstoffreiche Proben) und Tempern bei hohen Temperaturen im Vakuum (zinkreiche Proben), gelöst werden. Das Verhalten dieser Proben gegenüber einer thermischen Behandlung unter UV-Einstrahlung soll dann Aufschluß über den Mechanismus des Zinkoxidabbaus unter Berücksichtigung der Fehlordnung und Flächenindizierung geben. Mit Hilfe der verwendeten Untersuchungsmethoden

- Massenspektroskopie (MS)
- Flash-Desorption (FD)
- Rasterelektronenmikroskopie (REM)
- Sekundärionenmassenspektroskopie (SIMS)
- Photoelektronenspektroskopie (XPS)

sollen Fragen zur Verdampfungsgeschwindigkeit, Bindungsfestigkeit, Oberflächentopographie und chemischen Beschaffenheit im Randschichtbereich der unterschiedlich vorbehandelten Zinkoxidproben geklärt werden.

3.1 Thermolyse und Photolyse

Die Untersuchung des thermischen Abbaus von sauerstoffreichen bzw. zinkreichen Zinkoxidproben erfolgte in einer UHV-Apparatur, die Messungen im Temperaturbereich von 300 °C bis 1000 °C zuließ. Die Abbaugeschwindigkeit und Desorptionsprodukte wurden aus massenspektroskopischen Daten ermittelt. Parallel zum thermischen Abbau wird geprüft, ob durch UV-Bestrahlung der Probe eine Erhöhung der Verdampfungsgeschwindigkeit (Photolyse) verursacht wird.

3.1.1 Apparatur und Meßmethodik

Die Apparatur (Abb. 8) besteht aus einem UHV-System, dessen Rezipient, eine zylindrische Kammer ($\varnothing = 20$ cm, $h = 40$ cm) mit Conflat-Flanschen und Cu-Dichtungen, bis 250°C ausheizbar ist. Die über ein Verbindungsstück mit Federbalg ($\varnothing = 150$ mm) angeschlossene Turbomolekularpumpe TVP 900 S (Balzers) hatte eine Saugleistung von 260 l/s und evakuierte das System auf etwa 10^{-8} Torr.

Zur Ausrüstung des Rezipienten gehören

- ein magnetisches Massenspektrometer Micromass 6 M (VG) mit einem Massenbereich m/e von 2 bis 500, Auflösung 150 (10% Tal-Definition) und einem SEV-Detektor
- eine Bayard-Alpert (BA) - Meßröhre IMG 125 mit dem Druckmessgerät IMG 010 (Balzers)
- ein Quarzfenster zur UV-Einstrahlung (VG)
- eine Heizvorrichtung: W-Wendel mit Mo-Hitzeschilden (Abb. 9)
- ein Thermoelement Pt/PtRh im Zentrum der durch die Wolfram-Wendel erzeugten heißen Zone unmittelbar vor der Probe justiert
- eine Meßstromdurchführung für Thermoelemente (VG)
- Stromdurchführung 3-fach (VG) zur Versorgung der Heizvorrichtung

Zur UV-Bestrahlung der Probe wurde eine Quecksilberhochdrucklampe (Osram HBO 200) mit Quarzoptik benutzt. Zwischen UV-Lampe und Quarzfenster war eine mit Wasser gefüllte Quarzküvette ($l = 10$ cm) geschaltet, um eine Erwärmung der Probe während der UV-Bestrahlung zu vermeiden. Der Abstand der Lampe zur Probe betrug 40 cm, und es entstand ein Leuchtfleck von etwa 10 cm^2 . Die Lichtausbeute der Wellenlänge $\lambda = 368\text{ nm}$ wurde, aus einem Diagramm der spektralen Strahldichte gegen die Wellenlänge, zu 7,5 % abgeschätzt. Unter Berücksichtigung der Geometrie von Lampe, Optik und Quarzfenster mit der darin erfolgenden Absorption, ergibt sich eine Bestrahlungsstärke der Probe von $0,25\text{ W/cm}^2$.

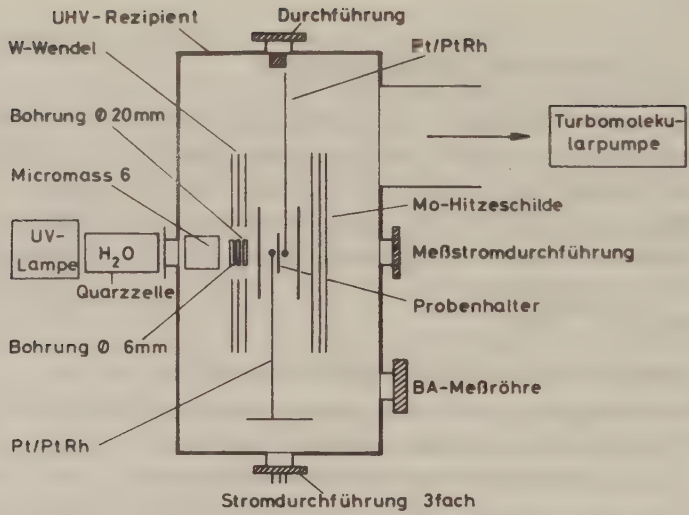
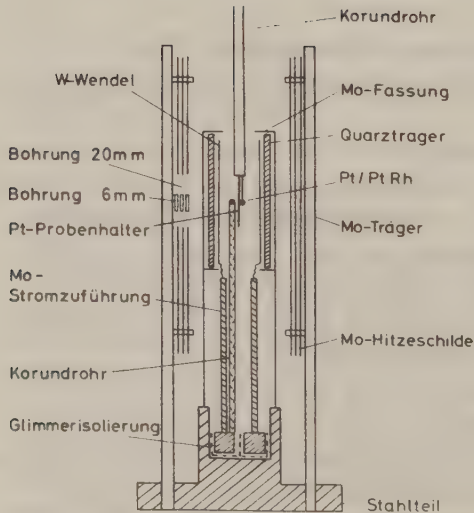


Abb. 8 Die UHV - Apparatur

Abb. 9 Heizvorrichtung
im UHV-Rezipienten

Die Erzeugung des Vakuums in der UHV-Apparatur mit der Turbomolekularpumpe führte nach 30 Minuten zu einem Druck von etwa 10^{-7} Torr. Zur Verbesserung des Vakuums wurde der Rezipient, nachdem dieser Druck erreicht war, bei 180°C ausgeheizt, um nach einer Ausheizperiode von 48 h einen Druck von etwa 10^{-8} Torr zu erhalten. Abb. 10a zeigt das Restgasspektrum am Anfang der Ausheizperiode bei 180°C Ausheiztemperatur und einem Druck von $4,3 \cdot 10^{-7}$ Torr. Das Spektrum in Abb. 10b wurde bei maßbereiteter Apparatur und im abgekühlten Zustand bei einem Druck von etwa 10^{-8} Torr aufgenommen.

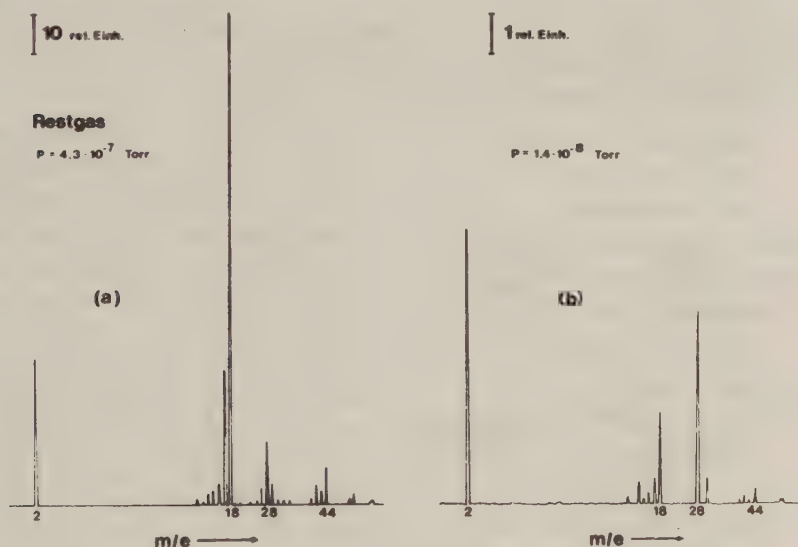
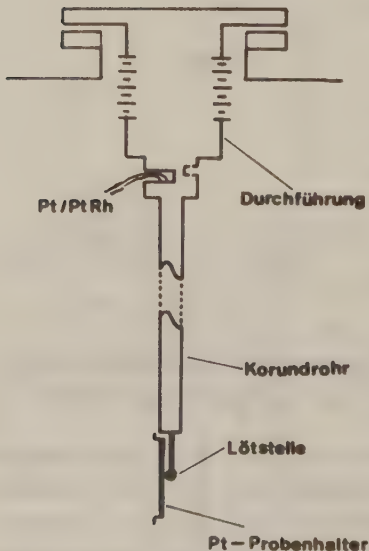


Abb. 10 Restgasspektrum; a) Am Anfang der Ausheizperiode
b) Am Ende der Ausheizperiode

Während des Ausheizens, bis zum Beginn der Messungen, wurde der Probenraum durch das innere Heizsystem auf 200°C gehalten. Die aus Stahl gearbeitete Halterung dieser Heizung war auf dem Boden des Rezipienten aufgeschraubt, und die elektrischen Zuleitungen zur Stromversorgung wurden mit Glimmerfolien isoliert. Die W-Wendel war zum besseren Halt auf einen Quarz-
 zylinder gewickelt, und die umgebenden Mo-Hitzeschilde hatten in Probenhöhe eine Bohrung von 6 mm Durchmesser, damit die von der Probe desorbierenden Teilchen direkt in die Ionisations-

kammer des Massenspektrometers gelangen konnten. Eine zweite Bohrung ($\varnothing = 20$ mm) diente dem Durchlaß der UV-Strahlung. Die Stromversorgung der Heizung erfolgte mit einem Stelltrafo. Bei voller Belastung (100 Skalenteile) war der Strom 11 A und die Spannung 40 V. Die erreichbare Temperatur betrug bei dieser Einstellung etwa 980°C . Die Zuschaltung der UV-Lampe, im Betrieb mit einem Gelbfilter, bewirkte eine Temperaturerhöhung im Probenraum, je nach Temperaturbereich, von $2 - 10^{\circ}\text{C}$; wurde das Filter entfernt, konnte eine weitere Temperaturerhöhung von $2 - 4^{\circ}\text{C}$ beobachtet werden.

Der Probenhalter (Abb. 11) bestand aus einem Pt-Teller ($\varnothing = 22$ mm), der an einem Korundrohr für Thermopaare so mit Pt/PtRh-



Thellerrückseite angeordnet war. Die Schenkel des Thermopaars wurden durch das Korundrohr und über eine Meßstromdurchführung aus dem Rezipienten herausgeführt. Das Korundrohr selbst war an einer vertikalen Schiebedurchführung (Hub = 50 mm) in der Mitte der oberen Rezipientenabdeckung befestigt. Die richtige Justierung der Probe in der heißen Zone des Ofens konnte durch ein Fenster beobachtet werden und war optimal, wenn die Flächennormale des Probenhalters auch die Winkelhalbierende von UV-Einstrahlung und Fenster zur Ionenquelle des Massenspektrometers war. Die Einstellung war von Probe zu Probe nicht genau reproduzierbar, so daß die gemessenen Intensitäten der verschiedenen Meßreihen aufgrund der veränderten Geometrie nicht vergleichbar sind.

Abb. 11 Halterung für den Pt-Probenteller

3.1.2 Proben und Probenvorbehandlung

Untersucht wurden undotierte und Li-dotierte polykristalline Zinkoxidproben, sowie die hexagonalen polaren Basisflächen von ZnO-Einkristallen. In allen Fällen waren die Messergebnisse von der Vorbehandlung der Proben entscheidend beeinflusst.

Zur Herstellung einer polykristallinen ZnO-Schicht wurden etwa 5 g ZnO-Pulver (Biedel p. a.) in 100 ml tri. dest. Wasser zu einer Suspension vermenget. 1 - 2 ml dieser Mischung sind davon auf den Pt-Probenhalter gegeben worden und trockneten an Luft im Trockenschrank bei 70 °C ein. Es entstand eine glatte und sehr fest haftende Schicht von etwa 50 - 200 Åm Dicke. Für die Li-dotierte Probe wurde die wässrige Suspension (40 ml H₂O + 2 g ZnO) mit 2 ml einer LiNO₃-Lösung (1,3 g LiNO₃ · 3 H₂O + 40 ml H₂O) versetzt und 1 ml dieser Mischung auf den Probenhalter zum Eintrocknen gegeben. Der Li-Anteil entsprach in dieser Verteilung 1 Molprozent. Die trockene Schicht wurde im Ofen 5 h bei 900 °C gesintert, und es ist nach der Arbeit von Norman [17], in einer so behandelten Probe, mit einem Li-Gehalt im p.p.m.-Bereich zu rechnen.

Die undotierten Einkristalle wurden freundlicherweise von Herrn Dr. Heisig (Universität Erlangen) zur Verfügung gestellt. Sie bestanden aus etwa 1 mm starken senkrecht zur c-Achse gespaltenen Scheiben mit einem Durchmesser von etwa 4 mm und waren mit 3 %-iger HCl angeätzt. Die Polarität der hexagonalen Basisflächen wurde anhand der charakteristischen Kitzgruben bzw. Kitzpyramiden auf der 0001- bzw. 000 $\bar{1}$ -Fläche ermittelt und flächenspezifisch auf den Probenhalter gelegt. Mit einem Platinnetz konnten sie gegen Herabfallen gesichert werden.

Die Sauerstoffvorbehandlung der auf dem Probenteller befindlichen polykristallinen Schichten bzw. Einkristalle wurde in einem Quarzrohr, das an ein Vakuumsystem angeschlossen war (bis 10⁻² Torr) und sich in einem Rohrofen befand, durchgeführt (Abb. 12). Nach Evakuieren und Aufheizen auf 400 °C (ca. 30 min) wurde die Apparatur dreimal mit Sauerstoff (reinst) gespült, und daraufhin das Quarzrohr mit Sauerstoff (760 Torr) gefüllt und mit einem Ventil vom Pumpstand getrennt. Nachdem die

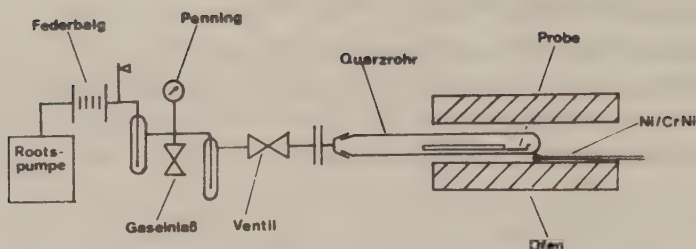


Abb. 12 Apparatur zur Sauerstoffvorbehandlung der ZnO-Proben

Sauerstoffbehandlung (12 h, 700°C) beendet war, kühlte die Probe in der Sauerstoffatmosphäre ab und wurde sofort in den Rezipienten der UHV-Apparatur gebracht.

In der nachfolgenden Tab. 3 sind die untersuchten Proben und ihre Vorbehandlung zusammengefaßt. Darin ist die HCl-Ätzung der Kristalle mit HCl und die Sauerstoffvorbehandlung mit O₂ abgekürzt. Mit 'UHV' ist eine Behandlung bei 950 °C über etwa 1 Stunde in der UHV-Apparatur, um eine zinkreiche Probe herzustellen, zu verstehen. Mit Ar ist die Behandlung einer Zinkoxidprobe mit Argon, unter 1 atm Druck in der Vorbehandlungsapparatur, bei 700 °C über 12 h, abgekürzt.

Probe Nr.	Kristallograph. Indizierung	Oberfl. [cm ²]	Vorbehandlung
1	polykristallin	3,7	O ₂
2	polykristallin	3,8	O ₂
3	0001	0,5	HCl - O ₂
4	000 $\bar{1}$	0,5	HCl - O ₂
5	000 $\bar{1}$	0,4	HCl - O ₂ - UHV - O ₂
6	polykristallin	3,8	O ₂ - UHV - Ar
7	polykristallin	3,8	O ₂
	Li-dot. (Akzeptor)		

Tab. 3

3.1.3 Ausführung der Messungen

Um die Verdampfungsgeschwindigkeit der ZnO-Proben zu messen wurde die Temperatur der Probe so erhöht, daß im Massenspektrometer die desorbierenden Teilchen (Zink- und Sauerstoffatome) bei höchster Verstärkung (gain 10 000) registriert werden konnten. Die Temperatur wurde mit den o. g. Thermoelementen vor und hinter der Probe gemessen, und es ergaben sich dabei Differenzen bis zu 10°C , die auf den unterschiedlichen Ort der Meßpunkte zurückgeführt wird. Gleichzeitig wurde die Druckanzeige auf einem Schreiber (HP) registriert. Der Druck erhöhte sich im Laufe der Messung von 10^{-8} auf 10^{-7} Torr infolge Gasdesorption von den durch die Heizung aufgeheizten Flächen der Apparatur. Parallel zum Aufheizen erfolgte der Betrieb der UV-Lampe, die, um den photoaktivierten Anteil der Verdampfung vom thermischen Anteil trennen zu können, im Regelfall mit einem Gelbfilter betrieben wurde, das in Intervallen von einigen Minuten Dauer aus dem Strahlengang genommen werden konnte. Eine durch die Bestrahlung bewirkte Temperaturerhöhung wurde von beiden Thermoelementen registriert und lag nie über 4 K.

Zur massenspektroskopischen Analyse der Desorptionprodukte und zur Registrierung ihrer Intensitäten auf einem Schreiber wurde das Massenspektrometer auf einen Massenbereich m/e von 64 - 68 bzw. 12 - 100 eingestellt. Der erstgenannte Bereich wurde immer dann benutzt, wenn aus den Intensitäten der Zinkpeaks die Verdampfungsgeschwindigkeit ermittelt werden sollte, während der zweite Bereich benutzt wurde, um die Intensität des Sauerstoffpeaks zu messen und die Kongruenz der Verdampfung zu prüfen. Um den wahren ^{16}O -Anteil zu erhalten, wurden die cracking pattern - Anteile der im Restgas befindlichen Gassorten berücksichtigt.

Die Einstellungen am Massenspektrometer waren

- scan time 200 s/dec
- electron energy 70 eV
- SEV 4 kV

Das Signal wurde mit einer Schreiberempfindlichkeit von 1 V bei Vollausschlag (=20 cm) registriert.

Im Verlauf der Messungen konnte festgestellt werden, daß sauerstoffvorbehandelte Proben ein instationäres Anfangsverhalten zeigen, das schon ab 300°C erkennbar war, und in diesem ersten Bereich auch infolge UV-Einstrahlung ein photolytischer Anteil, zusätzlich zum thermischen Anteil, auftrat. Während des instationären Bereiches wurde die Temperatur schrittweise bis auf etwa 700°C erhöht. Die Messungen im anschließenden stationären Bereich erfolgten bei Temperaturen von etwa $750 - 950^{\circ}\text{C}$. Zu jeder Temperaturerhöhung wurde der Stelltrafo der Heizvorrichtung höher gestellt und ein konstanter Temperaturbereich abgewartet, der nach etwa 5 - 10 Minuten erreicht war, so daß eine Meßzeit von etwa 45 Minuten für sechs bis acht Temperaturen resultierte.

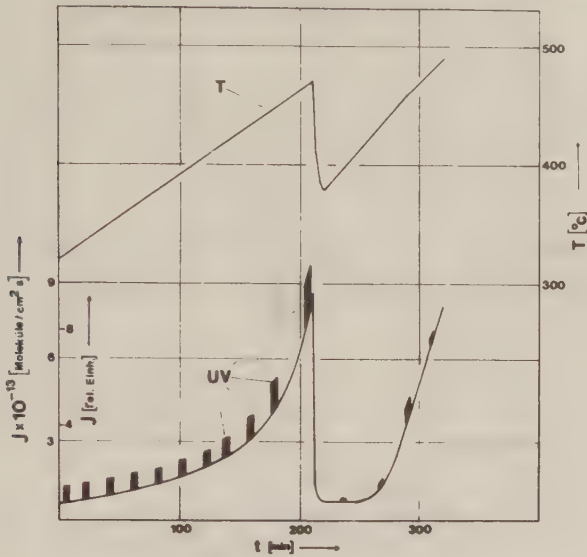
3.1.4 Meßergebnisse und Auswertung

Die sauerstoffvorbehandelten polykristallinen Proben 1 und 2, sowie die sauerstoffvorbehandelte 0001-Fläche der ZnO-Einkristalle (Tab. 3, Probe 3), zeigen im Anfangsstadium ein stark instationäres Abbauverhalten mit einer Photoanregbarkeit des Verdampfungsvorganges.

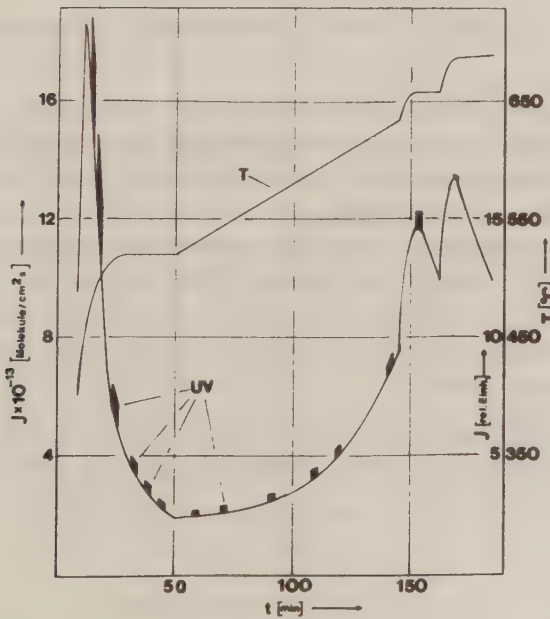
In den Abb. 13 a, b und c ist für diesen Prozeß die Sublimationsrate J gegen die Zeit, mit der korrespondierenden Temperatur in einem zweiten Kurvenzug, dargestellt. Die relativen Einheiten auf der Ordinate sind hier und im folgenden auf den höchsten Verstärkungsfaktor des Massenspektrometers bezogen (gain 10 000), und können mit Hilfe der Daten aus der Arbeit von Stolze [40] (s. S. 42) auf absolute Werte umgerechnet werden.

Eine Thermolyse wird an Probe 1 oberhalb 320°C beobachtet und zeigt bei UV-Einstrahlung eine Erhöhung der Abbaugeschwindigkeit um etwa 100 %. Mit der Zeit und fortschreitendem Abbau wird dieser Betrag geringer und geht nach 320 Minuten auf Null zurück. Der Abfall der Verdampfungsgeschwindigkeit nach 210 Minuten ist im Temperatursprung begründet und zeigt, daß eine Rate, wie am Beginn der Messung bei 320°C , jetzt, infolge der Instationarität der Verdampfung, eine Temperatur von 380°C erforderlich macht.

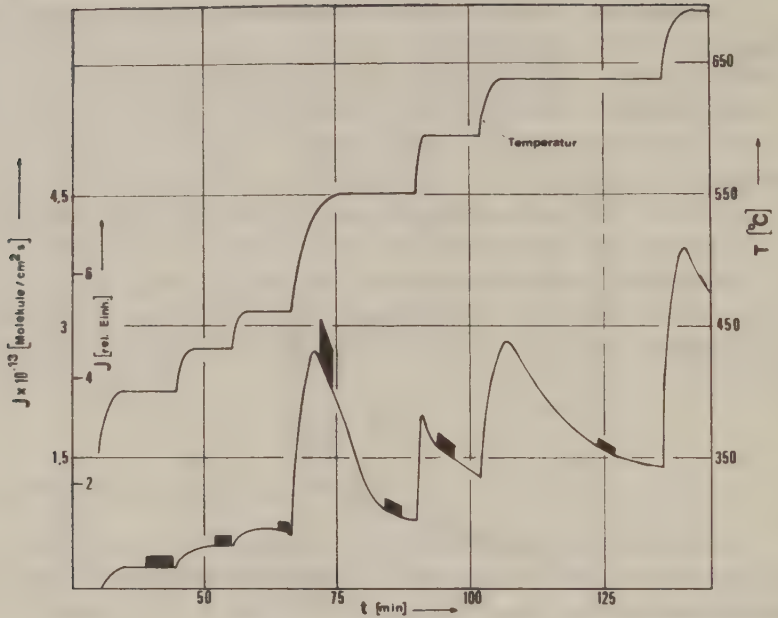
Abb. 13 Die photoaktivierte Thermolyse des ZnO im instationären Anfangsbereich ($J = 64$ Zn-Intensitäten)



a) polykristalline Probe 1



b) polykristalline Probe 2

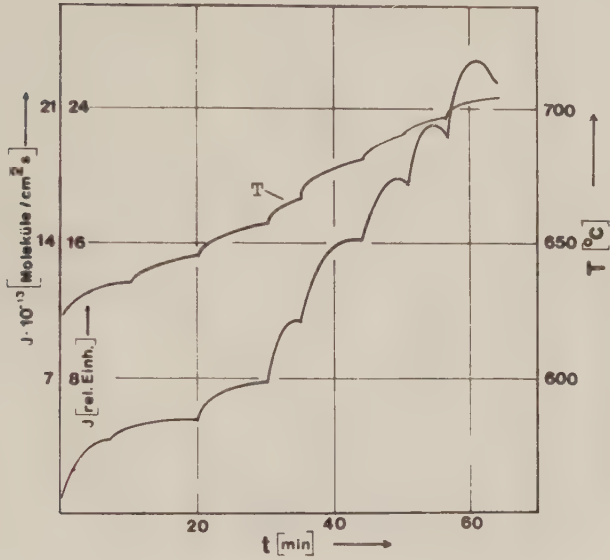


c) Probe 3, 0001 - Basisfläche von Einkristallen

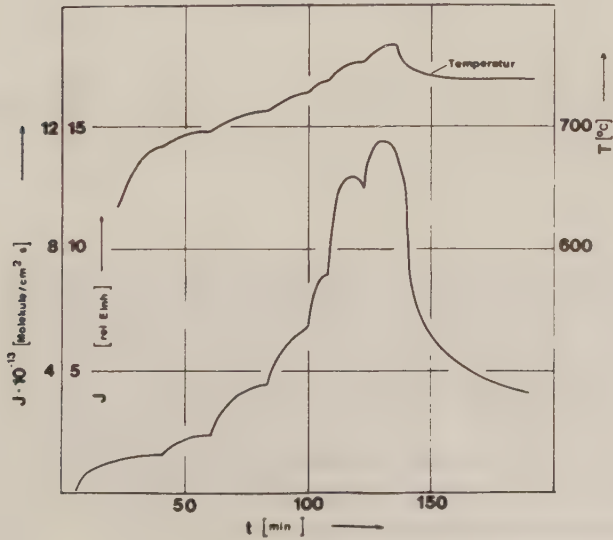
Probe 2 zeigt eine starke Abnahme der Thermolyse bei 520 °C und eine relative Intensitätserhöhung während der ersten UV-Einstrahlung von etwa 20 %. Nach 50 Minuten nimmt die Abbaurrate infolge Temperaturerhöhung zu, und nach etwa 180 Minuten ist die Photoanregbarkeit auf Null abgesunken. Die Einkristalle der Probe 3 zeigen, bei gleichem thermischen und photolytischen Befund, aufgrund der geringeren Oberfläche und atomaren Rauigkeit der Probe kleinere Intensitäten als vergleichbare polykristalline Proben.

Nach Erschöpfung der Photoanregung setzt sich das instationäre Verdampfungsverhalten der Proben 1, 2 und 3 fort (Abb. 14 a, b, c)

Abb. 14 Instationärer Anfangsbereich ohne Photoaktivität
($J = {}^{64}\text{Zn}$ -Intensitäten)



a) polykristalline Probe 1



b) polykristalline Probe 2

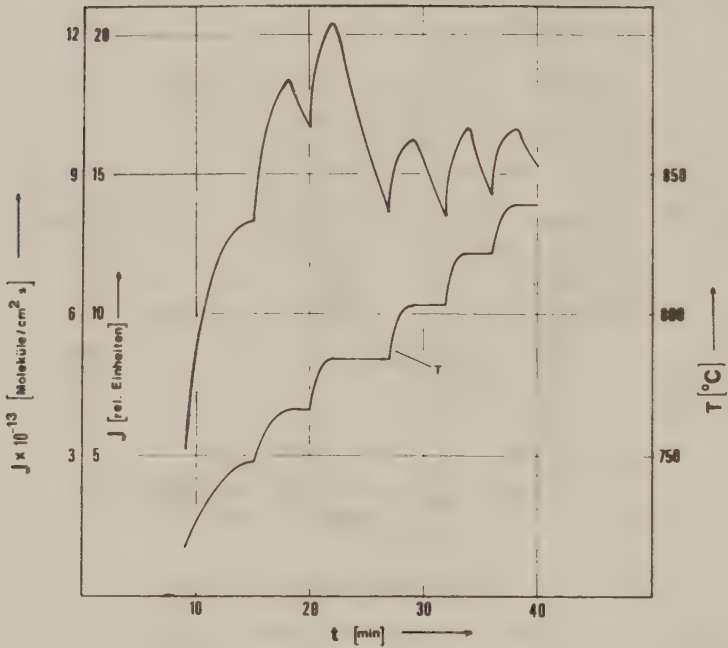
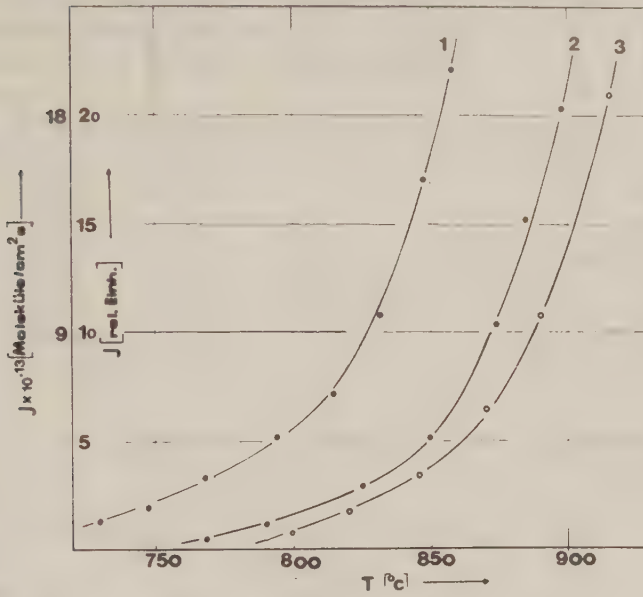


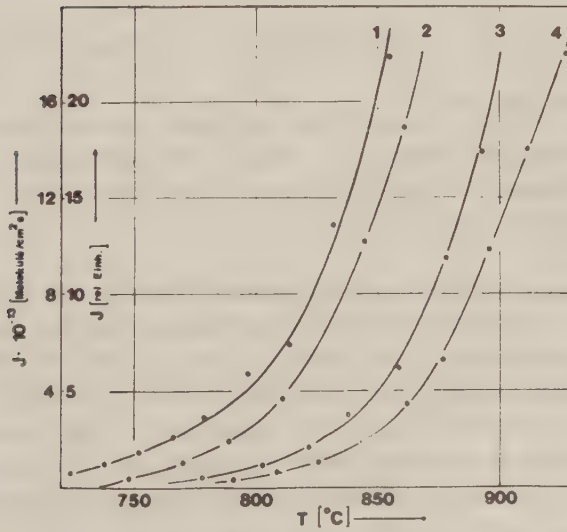
Abb. 14 c) Probe 3, 0001 - Basisflächen von Einkristallen

Wird für die folgenden Meßreihen (Abb. 15 a, b, c) eine Auftragung der ^{64}Zn -Intensität gegen die Temperatur gewählt, beobachtet man von Meßreihe zu Meßreihe innerhalb einer Probe ein Absinken der Intensität für gleiche Temperaturwerte, oder der Temperaturbereich liegt, um vergleichbare Intensitäten zu erhalten, höher. Mit den Meßreihen 1 u. 2 (Abb. 15 a) nähert man sich dem stationären Verdampfungsfall, der in Meßreihe 3 reproduzierbar erreicht ist. Analog ist die Folge der Meßreihen in Abb. 15 b und c zu sehen.

Abb. 15 Übergang in die stationäre Verdampfung des ZnO



a) polykristalline Probe 1



b) polykristalline Probe 2

($J = {}^{64}\text{Zn}$ -Intensitäten)

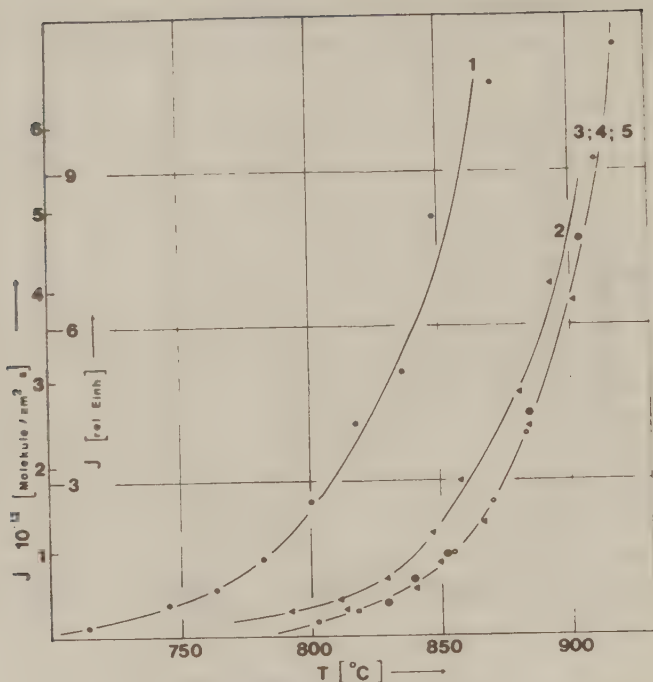


Abb. 15 c) 0001 - Basisflächen von ZnO-Einkristallen, Probe 3

Die qualitative Überprüfung, ob durch erneute Sauerstoffvorbehandlung der Proben 1, 2 bzw. 3 die Photoanregbarkeit und instationäre Verdampfung wiederholbar sind, fiel in allen drei Fällen positiv aus.

Die sauerstoffvorbehandelten 000 $\bar{1}$ -Flächen der Proben 4 und 5 zeigen einen nur schwach instationären Beginn der Verdampfung ohne Photoanregung bei Temperaturen um 500 °C (ohne Abb.). Der anschließende Übergangsbereich der Thermolyse von Probe 4 und 5 ist dann in Abb. 16 dargestellt. Die Werte der stationären Verdampfung sind wieder geringer als im Übergangsbereich und betragen etwa ein Drittel der Verdampfungsgeschwindigkeit von einer 0001-Fläche.

Die Messungen an Probe 6 zeigen, daß an einer sich stationär verhaltenden Probe, durch nachfolgende Argonbehandlung, kein instationäres oder photolytisch aktives Anfangsstadium beobachtet werden kann. Der sofort erfolgende stationäre Verdampfungsfall ist in Abb. 17 dargestellt.

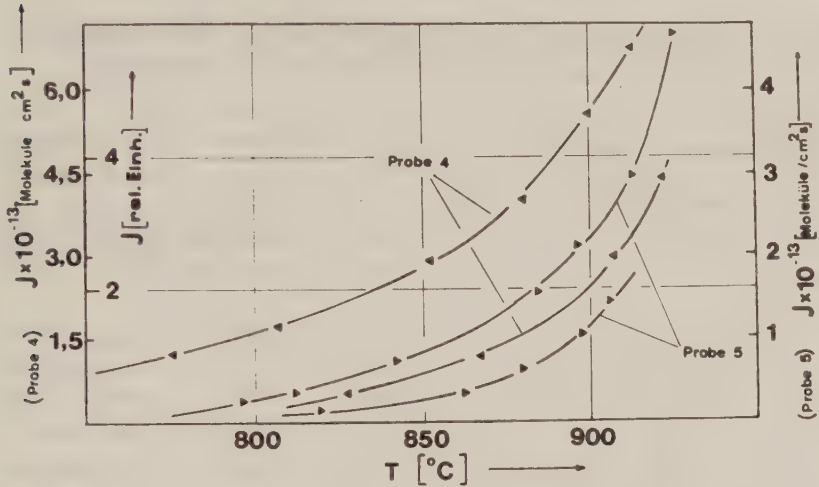


Abb. 16 Übergang vom instationären in den stationären Abbau der $000\bar{1}$ - Basisflächen
($J = {}^{64}\text{Zn}$ -Intensität)

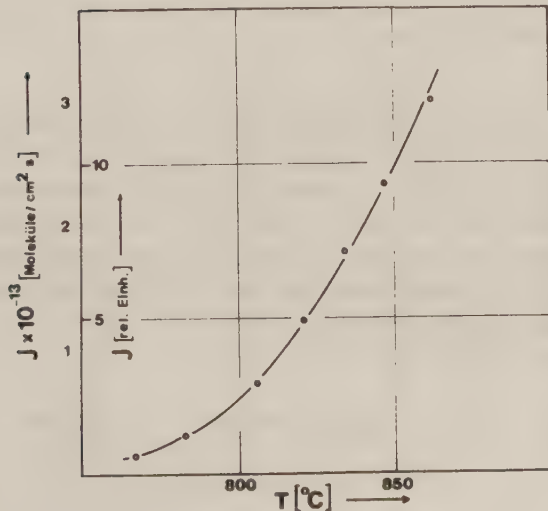


Abb. 17 Die stationäre Verdampfung einer mit Argon vorbehandelten ZnO -Probe
($J = {}^{64}\text{Zn}$ - Intensität)

In Tab. 4 sind die nach der Gausschen Methode der kleinsten Fehlerquadrate berechneten Ausgleichsgeraden vom Typ

$$(40) \quad \ln J = - A \cdot 10^3 T^{-1} + B$$

(J in relativen Einheiten), sowie der daraus resultierenden Aktivierungsenergien für den stationären Fall angegeben.

Probe Nr.	Temp. Bereich [K]	A [K]	B $\ln J_0$	E_a [kcal/Mol]	F_U [Moleküle/cm ² s] für 1 rel.Einh.
1	1100 - 1200	35,04	32,51	69,6	8,9 10 ¹²
2	1100 - 1200	38,30	35,45	76,1	8,0 10 ¹²
3	1080 - 1180	40,54	36,43	80,5	6,2 10 ¹²
4	1100 - 1200	39,56	34,42	78,6	12,0 10 ¹²
5	1100 - 1200	44,62	38,43	88,6	7,3 10 ¹²
6	1040 - 1140	38,30	36,54	76,1	2,5 10 ¹²
7	1100 - 1200	36,94	33,28	73,4	---

Tab. 4

Vergleicht man diese Ergebnisse mit den Arrheniusgeraden, die Stolze aus gravimetrisch erhaltenen Absolutwerten - J in Moleküle/cm² s - angibt, können die willkürlich gewählten Einheiten, der aus den massenspektroskopischen Messungen erhaltenen Intensitäten, in eine absolute Angabe mit der Einheit Moleküle/cm² s umgerechnet werden. Für die Umrechnung des Maßstabs der polykristallinen Proben ist aus der o. g. Arbeit die Funktion

$$(41) \quad \ln J = - 39,47 \cdot 10^3 T^{-1} + 66,16$$

und für die 0001-Basisflächen die Funktion

$$(42) \quad \ln J = - 39,33 \cdot 10^3 T^{-1} + 64,81$$

verwendet worden. Die Umrechnung von Ergebnissen aus Messungen an der 000 $\bar{1}$ -Fläche erfolgt mit Hilfe der Gl.42 unter der Berücksichtigung, das an dieser Fläche die Verdampfungsgeschwindigkeit nur 1/4 von der einer 0001-Fläche beträgt. Die Umrechnungsfaktoren von relativen Einheiten in Moleküle/cm² s sind in Tabelle 4 (F_U) angegeben. Mit diesen Werten konnten die Maßstäbe auf den Ordinaten der Abbildungen von relativen Einheiten in Absolutwerte umgezeichnet werden.

Wird die Fläche, unter den Kurven der Verdampfungsgeschwindigkeit gegen die Zeit, mit diesen absoluten Maßstabswerten bestimmt, kann zu jedem Zeitpunkt die Zahl der abgetragenen Moleküle pro cm² angegeben werden. Wird diese Zahl auf eine glatte ZnO-Kristallfläche mit etwa 10¹⁵ Moleküle/cm² bezogen, ist es möglich, die Zahl der abgebauten Monolagen abzuschätzen, wobei jedoch noch nicht auf die atomare Rauigkeit bezogen ist, die ohnehin nicht eindeutig festgelegt werden kann. Um die Ergebnisse der polykristallinen Proben mit den Messungen an Einkristallflächen vergleichen zu können, wird der von Stolze ermittelte Rauigkeitsfaktor von 4,7 für polykristallines Material gegenüber einer Einkristallfläche verwendet. Die Zahlen an abgebauten Monolagen für den instationären und photolytisch aktiven Bereich sind nach diesen Berechnungen in Tab. 5 angegeben.

Probe Nr.	instationäre Thermolyse	Monolagen	Photolyse	Monolagen
1	2,1 10 ¹⁸	454	5,3 10 ¹⁷	113
2	1,8 10 ¹⁸	374	4,8 10 ¹⁷	101
3	3,9 10 ¹⁷	391	1,0 10 ¹⁷	100
4	1,6 10 ¹⁷	122	----	---
5	1,9 10 ¹⁷	142	----	---

Tab. 5

Die Abnahme der Photolyse, mit fortschreitendem Abbau in Monolagen, kann nach dem o. g. Berechnungsschema und aus den gemessenen relativen Intensitätserhöhungen ($\Delta J/J \cdot 100 \%$) während der UV-Einstrahlung graphisch dargestellt werden (Abb. 18). Es ergibt sich, daß im ersten Abbaustadium die stärkste Abnahme des UV-Effektes beobachtet wird, und es erklären sich damit die unterschiedlichen Anfangswerte der Photolyse.

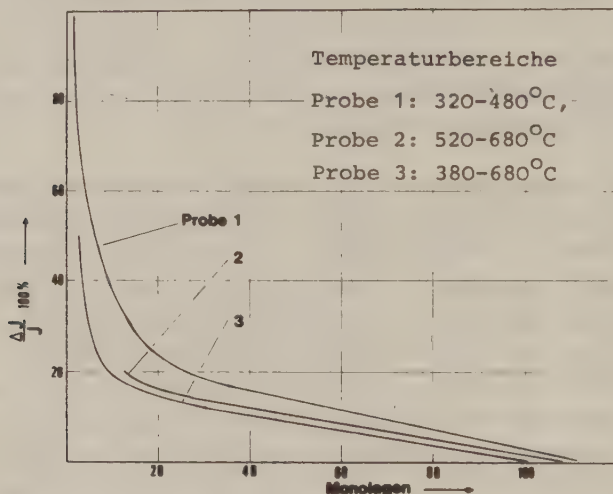
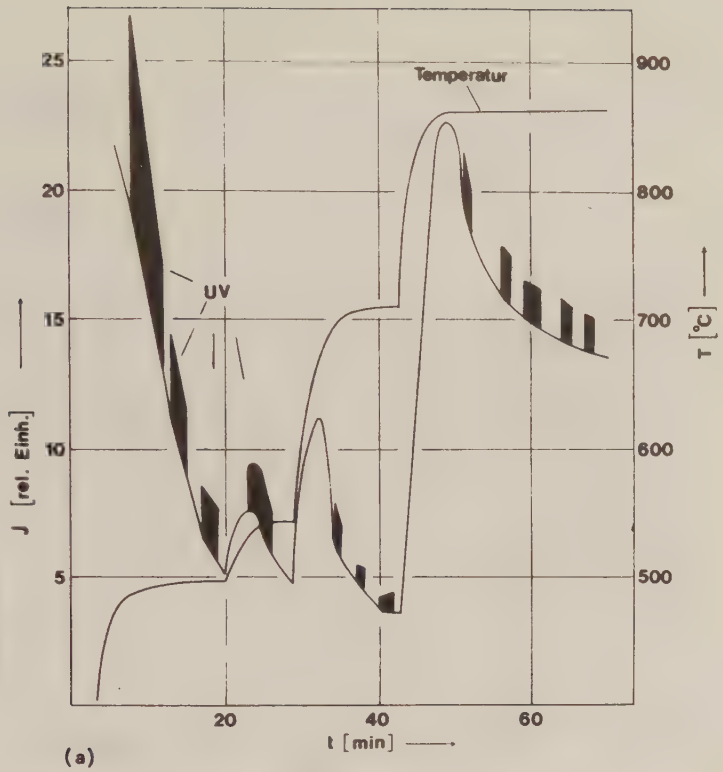


Abb. 18 Die Abnahme der Photolyse mit der Zahl der abgetragenen Menge in Monolagen

An der Li-dotierten Probe (Tab. 3, Nr. 7) wurde ein instationärer Anfangsbereich ab 470 °C gefunden (Abb. 19 a), und die Photoanregbarkeit wurde mit einer 30 %-igen Intensitätserhöhung gegenüber der Thermolyse während der ersten UV-Einstrahlung registriert. Innerhalb der instationären Anfangsphase und dem folgenden Übergangsbereich (Abb. 19 b) nahm die Photoaktivität auf 10 % ab. Im Gegensatz zu den undotierten Proben war hier also die UV-Aktivität im gesamten instationären Bereich zu beobachten und setzte sich auch im Stationären (Abb. 20) mit etwa 10 % relativer Intensitätserhöhung fort. Aus der Arrheniusgeraden (Tab. 4) ergibt sich, ähnlich wie für undotierte Proben, eine Aktivierungsenergie von $E_a = 73,4 \text{ kcal/Mol}$.

Abb. 19a



Instationärer Anfangsbereich der Thermolyse der Li-dotierten Probe
($J = {}^{64}\text{Zn}$ -Intensität)

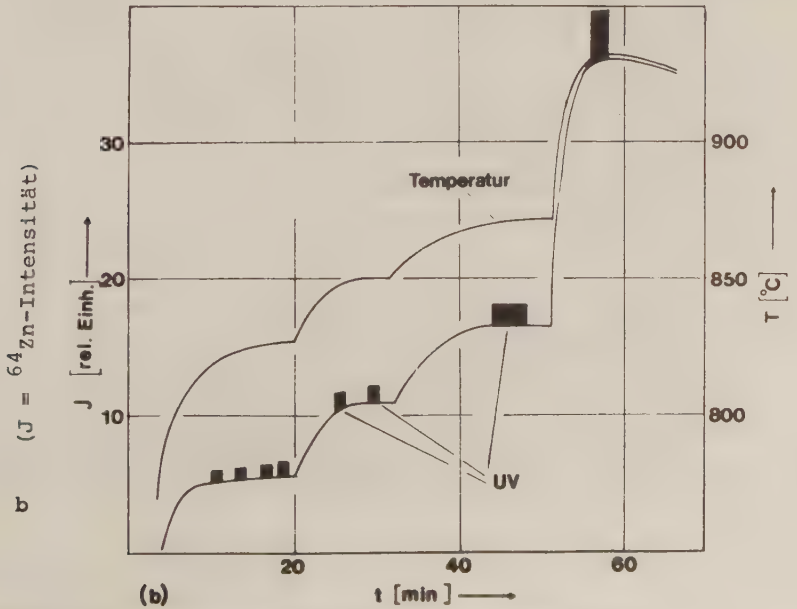


Abb. 19 b

Übergangsbereich der Thermolyse der Li-dotierten Probe

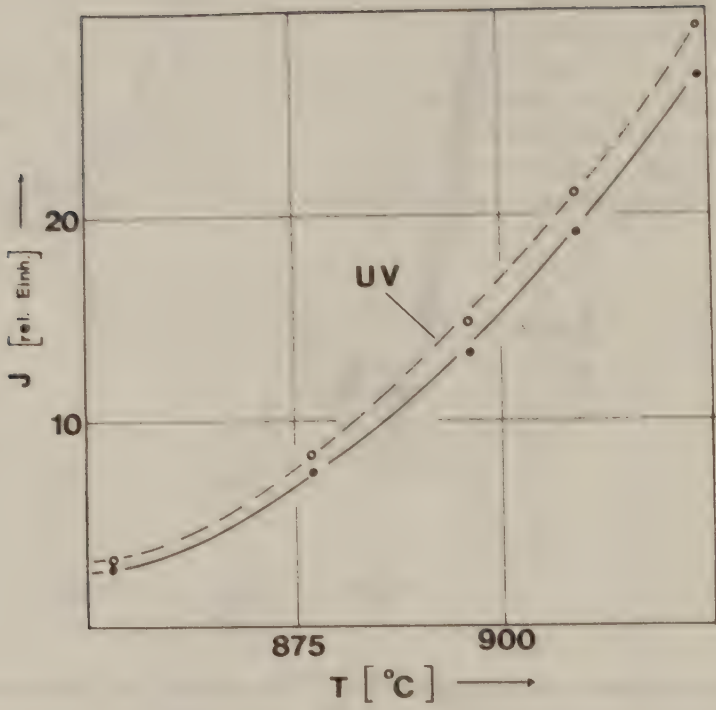


Abb. 20 Photolyse und Thermolyse der Li-dotierten Probe
im stationären Bereich
($J = {}^{64}\text{Zn}$ -Intensität)

3.2 Flash-Desorption

3.2.1 Grundlagen

Die experimentelle Methode der Flash-Desorption ist ein analytisches Verfahren, um die auf einer Festkörperoberfläche adsorbierten Partikel qualitativ und quantitativ, sowie nach energetischen Gesichtspunkten, zu bestimmen. Dazu wird die triviale Erkenntnis benutzt, daß die adsorbierte Phase mit steigender Temperatur in die Gasphase (Vakuum) desorbiert. Die Desorptionsrate hängt vom Bedeckungsgrad, der Bindungsstärke und der Temperatur auf der sich die Probe befindet ab. Zur Deutung der kinetischen Einflüsse bieten sich Interpretationen über Eyrings Theorie des Übergangszustands an und eine Auswertung nach Polanyi - Wigner und Arrhenius [52, 53].

Zum prinzipiellen apparativen Aufbau gehören

- ein Vakuumsystem mit Druckmessröhre bzw. Massenspektrometer zur Partialdruckmessung
- ein Probenhalter, meistens ein Draht, auf dem die Probe als Schicht aufgebracht wird. Bei Stromdurchgang ändert er seine Temperatur aufgrund der elektrischen Widerstandsheizung sehr schnell.

Die Temperaturänderung pro Zeiteinheit sollte je nach System in einem Bereich zwischen 10 K/s und 1000 K/s liegen. Als Heizfunktionen existieren lineare Zusammenhänge und von der Form $t \sim 1/T$ sowie $T \sim \exp(a \cdot t)$. Eine Gleichförmigkeit der Proben-temperatur ist gegeben, da eine Abstrahlung im Verhältnis zur Aufheizgeschwindigkeit gering ist.

Die experimentellen Informationen sind ein $p - t$ - Diagramm bzw. $p_1 - t$ - Diagramm bei Verwendung eines Massenspektrometers und das korrespondierende $T - t$ - Diagramm (Abb. 21 a und b). Die Einflüsse der Pumpgeschwindigkeit, gegebenenfalls auch der Wandeffekte und der Leckrate lassen sich aus den Druckänderungen vor und nach der Desorption feststellen. Der durch

diese Werte korrigierte Kurvenzug in Abb. 21 a kann in den Kurvenzug, den Abb. 21 c darstellt, umgerechnet werden.

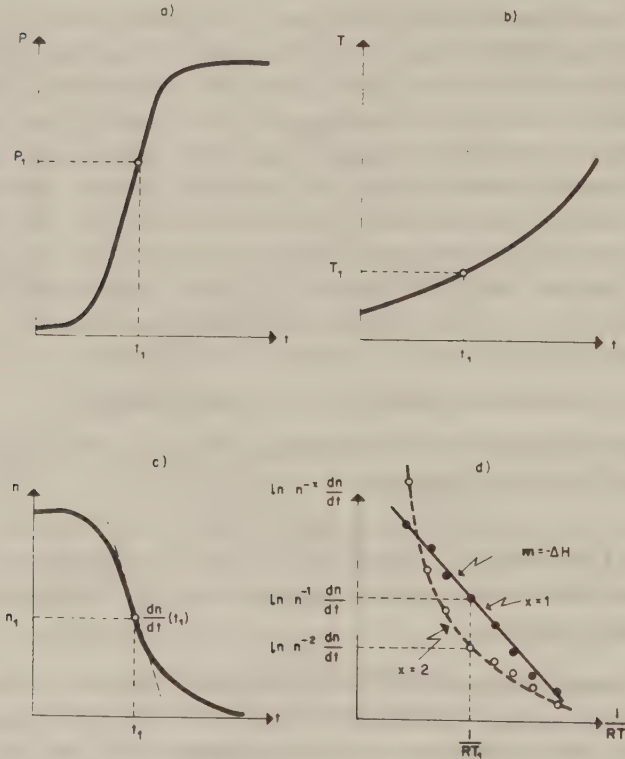


Abb. 21 Interpretation von Flash-Desorptionsmessungen

a) $p - t$ - Diagramm nach Korrekturen

b) $T - t$ - Diagramm

c) Betrag der verbliebenen Gasmange $n(t)$ auf der Oberfläche als Funktion der Zeit (erhalten aus a)

d) Graphische Auswertung nach Polanyi-Wigner zur Reaktion 1. bzw. 2. Ordnung

Die Reaktionsordnung, der Frequenzfaktor und die Desorptionsenergie können nach dem Geschwindigkeitsgesetz von Polanyi - Wigner und einer graphischen Auswertung gemäß Abb. 23 c bestimmt werden. Aus Gleichung 43 |54|

$$(43) \quad - \frac{dn}{dt} = n^x v_x \exp(-E_d/RT)$$

folgt mit x gleich 1 bzw. 2 für die Reaktionsordnung

$$(44) \quad \ln n^{-1} \frac{dn}{dt} = \frac{E_d}{RT} - \ln v_x$$

$$(45) \quad \ln n^{-2} \frac{dn}{dt} = \frac{E_d}{RT} - \ln v_x$$

Ohne eine graphische Auswertung nach den Zusammenhängen 44 und 45 können qualitativ Angaben über die Reaktionsordnung auch aus dem p - t - Diagramm gemacht werden |52|, da sich die p - t - Kurve bei einer Reaktion von 2. Ordnung zu niedrigeren Zeiten verschiebt, wenn die Anfangskonzentration ansteigt, während bei einer Reaktion 1. Ordnung der Kurvenverlauf von der Anfangskonzentration unabhängig ist.

Ergibt das Experiment der Flash-Desorptionsmessungen aufgrund der Pumpwirkung und Wandeffekte einen p - t - Verlauf mit Maximum, kann mit großen Vereinfachungen folgende Auswertung nach Redhead |55,56| gewählt werden.

Für das Maximum der Desorptionsgeschwindigkeit gilt

$$(46) \quad a) \quad \frac{dn}{dt} = \text{const.} \quad \text{und} \quad b) \quad \frac{d^2n}{dt^2} = 0$$

Aus Gleichung 43 folgt für eine Reaktion 1. Ordnung

$$(47) \quad - \frac{dn}{dt} = n \cdot v \exp(-E_d/RT)$$

und mit Gl. 46 a und b folgt

$$(48) \quad E_d/RT_m^2 = v \exp(-E_d/RT_m) \frac{dt}{dT_m}$$

mit T_m der Temperatur des Desorptions (p - t)- Maximums.

Bei linearen Heizkurven

$$(49) \quad T_m = a + b t_m$$

ist $dT_m / dt_m = b$ und es folgt

$$(50) \quad \frac{E_d}{R T_m} = \ln v / b - \ln \frac{E_d}{R T_m^2}$$

Randall und Wilkins [57] haben gezeigt, daß der Term $\ln (E_d / R T_m^2)$ in Gl. 50 eine Korrektur für den interessierenden Geschwindigkeitsparameter beinhaltet und klein ist gegen $\ln v/b$. Mit der Vereinfachung (51) ergibt sich, wenn die rechte Seite in Gl. 51

$$(51) \quad \ln v / b \approx E_d / R T_m$$

mit T_m erweitert wird aus Gl. 50

$$(52) \quad \frac{E_d}{R T_m} = \ln v / b + \ln \frac{T_m}{\ln (v/b)}$$

Für halbquantitative Überlegungen ist es erlaubt für $v \approx 5 \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1}$ anzunehmen, denn bei einer Abweichung von Δv um 2 bis 3 Zehnerpotenzen variiert der Wert von E_d nur um etwa 20 %.

3.2.2 Apparatur und Meßmethode

Die Apparatur der Flash-Desorptionsexperimente bestand aus dem in Kap. 3.1.1 beschriebenen UHV-System, jedoch ohne Heiz- und Temperaturmeßeinrichtung. Außerdem wurde am Flansch der oberen Rezipientenabdeckung eine Meßstromdurchführung angebracht, an der ein Platindraht zur Probenaufnahme befestigt war. Direkter Stromdurchgang (Philips Netzgerät PE 1507, max. 15 V, 750 mA) heizte den Draht sehr schnell auf, und sein Ohmscher Widerstand $R(T)$ gleich 2,7 Ohm bei 0 °C wurde zur Temperaturermittlung ausgewertet. Die dazu notwendige Spannungsmessung - bei konstantem Strom - zeigt im ersten Teil der Messung eine nahezu lineare Spannungszunahme, die nach etwa 10 s in einen konstanten Bereich einmündet. Parallel wird der Gesamtdruck

mit einer Bayard - Alpert - Röhre gemessen, und die Desorptionsprozesse können als Druckerhöhungen, teilweise in überlappenden Peaks, registriert werden. Die Zuordnung der Peaks erfolgt durch Partialdruckmessung mit dem Micromass 6 Massenspektrometer, das mit einem fest vorgewählten m/e -Wert betrieben wird. Der massenspektroskopisch ermittelte Intensitätsverlauf für ein Massenverhältnis wird parallel zum Druck- und Temperatur - Zeit Diagramm aufgenommen.

3.2.3 Proben und Probenvorbehandlung

Zinkoxidpulver (Riedel p. a.) wurde in tri. dest. Wasser zu einer dickflüssigen Suspension vermischt und mit einem Glasstab auf einen Platindraht ($\varnothing = 0,15$ mm, $l = 40$ cm) in einer glatten Deckschicht von etwa $100 \mu\text{m}$ Dicke über die gesamte Länge aufgetragen. Zwei Proben (Nr. 8 und 9) wurden nach dieser Herstellungsart bei 150°C im Trockenschrank getrocknet und konnten danach, wie in Kap. 3.1.2 beschrieben, in Sauerstoff vorbehandelt werden.

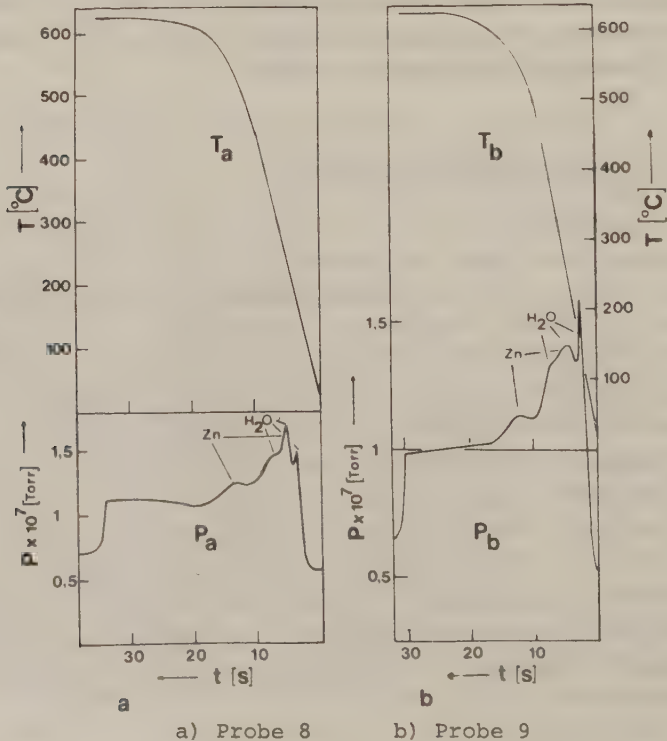
3.2.4 Ausführung der Messungen

Die meßbereite Apparatur, mit der an der Stromdurchführung angebrachten Probe, wurde auf 10^{-8} Torr evakuiert, und Druck und Spannung für die Temperaturmessung waren auf einem Zweikanalschreiber ablesbar. Das Massenspektrometer konnte mit der Einstellung "manual" auf die Spitze des zu analysierenden Massenpeaks eingestellt werden. Nach Einschalten des Netzteils über eine Zeitschaltuhr wurde ein Heizzyklus von etwa 30 s aufgenommen, und nach neuer Wahl der Parameter (Heizstrom, Massenverhältnis m/e , Verstärkungsfaktor des Signals und Vorperiode (Wartezeit zwischen den Heizzyklen)) konnte in gleicher Weise der nächste Heizzyklus folgen. Aus Strom und Spannung wurde der Widerstand des Heizdrahtes berechnet und aus der Tabelle für Pt-Widerstandsdrähte Pt 100 die entsprechende Temperatur entnommen. Die Spannungszunahme war im ersten Teil

der Messung bis etwa 550°C nahezu linear und mündete nach etwa 10 s in einen konstanten Temperaturbereich bei ca. 600°C ein. Im Gesamtdruckdiagramm erscheinen die Desorptionspeaks korrespondierend zu den entsprechenden Temperaturwerten.

3.2.5 Meßergebnisse und Auswertung

Zur Auswertung der Meßergebnisse werden die $U - t$ -Diagramme in Temperatur - Zeit - Kurven umgerechnet. Die Temperaturdiagramme a bzw. b in Abb. 22 gelten dann für alle Heizzyklen, die an Probe 8 bzw. 9 durchgeführt wurden. Der Temperaturgang a resultiert aus einem Strom von 600 mA und einer maximalen Spannung von 4,9 Volt, was einer Temperatur von 609°C entspricht. Probe 9 wurde mit einem Strom von 650 mA aufgeheizt, und die maximale Spannung betrug 5,4 Volt, entsprechend einer Temperatur von 626°C .



T-t - Diagramme mit den korrespondierenden p-t - Diagrammen

Die Kurvenzüge P_a und P_b in Abb. 22 zeigen einen typischen Gesamtdruckverlauf, korrespondierend zu den entsprechenden Temperaturkurven, und durch Pfeile sind die einzelnen Desorptionspeaks nach ihrer Art aus MS-Daten gekennzeichnet.

In Abb. 23 zeigen die Gesamtdruckdiagramme der Heizzyklen 1 - 5, aufgenommen an der sauerstoffvorbehandelten Probe 8, Peaks aus Desorptionsprozessen und einen Druckanstieg ($T_3 = 595^\circ\text{C}$), der den thermischen ZnO-Abbau im instationären Anfangsstadium angibt. Die Desorptionspeaks sind bei einer konstanten

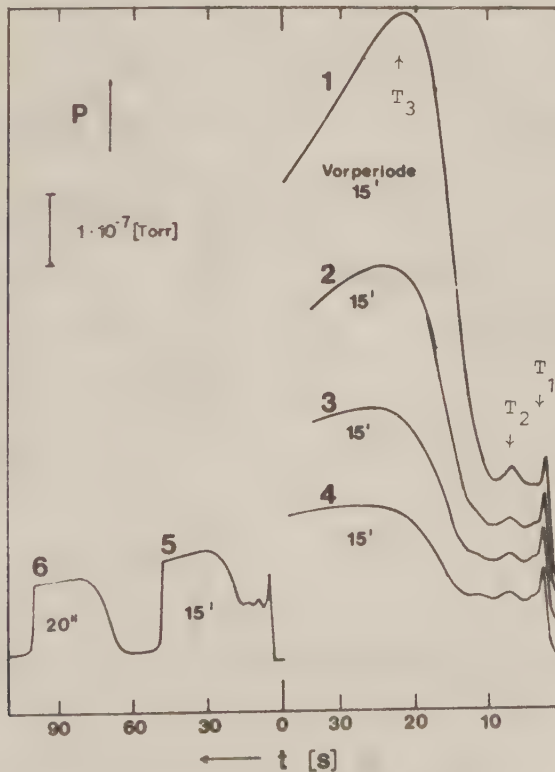


Abb. 23 Gesamtdruckdiagramme der Aufheizzyklen 1 - 6
 $T_1 = 185^\circ\text{C}$, $T_2 = 380^\circ\text{C}$, $T_3 = 595^\circ\text{C}$

Vorperiode von 15 Minuten reproduzierbar, während bei einer Wartezeit von 20 s (Heizzyklus von 5 nach 6) keine Desorptionspeaks zu beobachten sind. Die Druckänderung, die aus dem ZnO-Abbau resultiert, wird mit jedem Heizzyklus geringer und wird in allen sechs Aufheizvorgängen beobachtet.

Korrespondierend zu den Druckdiagrammen (Abb. 23) werden in Abb. 24 die Ergebnisse der Massenanalyse, bei einer Spektrometereinstellung von $m/e = 64$ für das häufigste Zinkisotop, gegen die Zeit aufgetragen. Im ersten Meßvorgang hat das Maximum der ^{64}Zn -Intensität einen Wert von 47 relativen Einheiten. Die Intensität nimmt nach diesem Maximalwert, trotz der noch beobachteten Temperaturzunahme von 595°C auf 609°C , stark ab. Die folgenden Diagramme schließen in der Intensität ihres Maximums an die Intensitäten der vorhergehenden Heizperioden an. Es

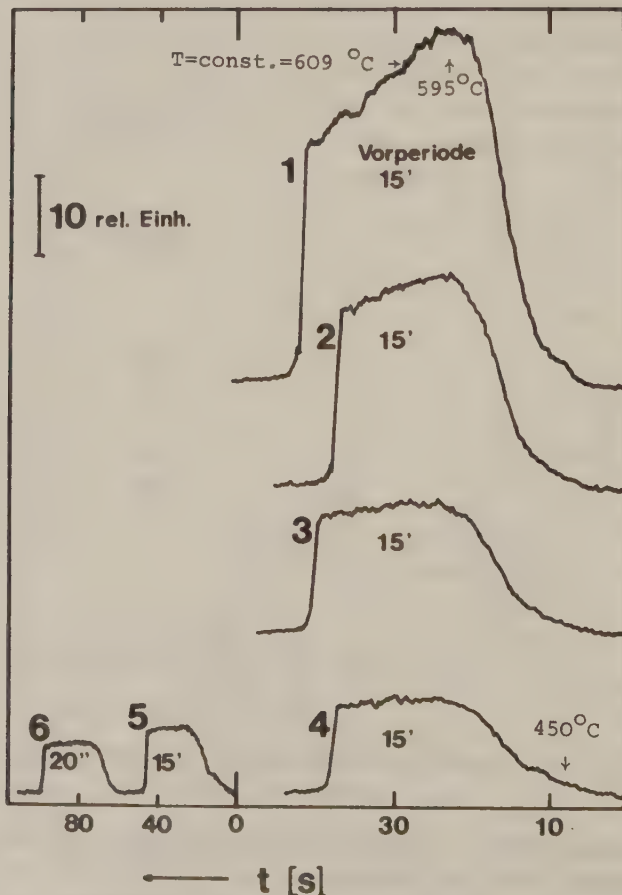


Abb. 24 ^{64}Zn -Intensität als Funktion der Zeit in den Heizzyklen 1 - 6 (instationärer Bereich)

zeigt sich eine kontinuierliche Abnahme der ^{64}Zn -Intensität aus dem ZnO-Abbau, die sich in den folgenden Diagrammen 7 - 12 (Abb. 25 a und b) fortsetzt.

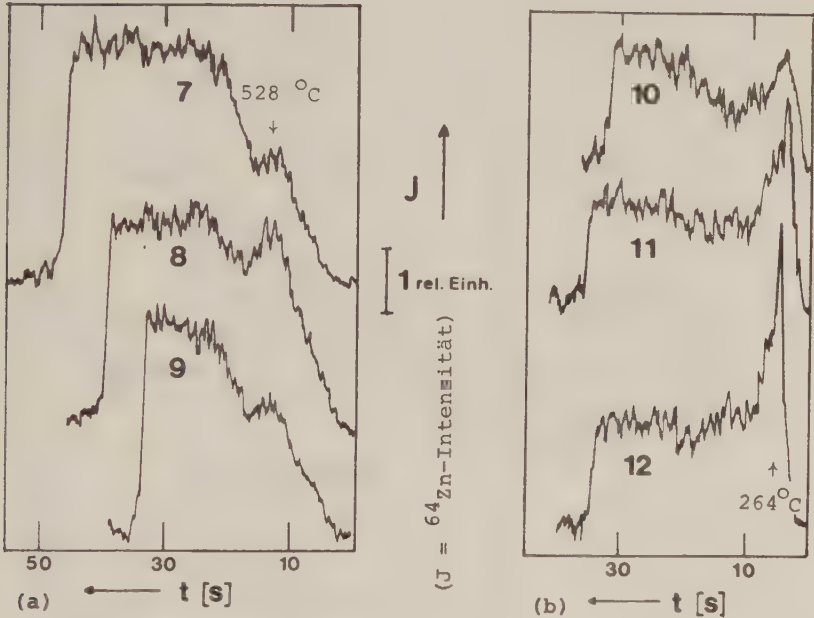


Abb. 25

- a) Heizzyklen 7 - 9, Ermittlung eines Zinkpeaks bei 528 °C
 Vorperiode der Spektren 7 - 9: 15 min
 b) Heizzyklen 10-12, Ermittlung eines Zinkpeaks bei 264 °C

Vorperiode in Spektrum 10: 15 min

Vorperiode in Spektrum 11: 30 min

Vorperiode in Spektrum 12: 45 min

Mit der geringer gewordenen Abbaugeschwindigkeit und der dadurch höher wählbaren Verstärkung der Signale, gewinnen zwei Zinkpeaks, deren Maxima bei etwa 264 °C bzw. 528 °C in Abb. 25 a und b liegen, an Bedeutung.

Die Intensität der Desorption bei 264 °C nimmt sehr stark mit der Wartezeit zwischen den Heizzyklen zu (Abb. 26, Diagramme 13-18), während sich die Intensitäten beim anderen Peak nur geringfügig ändern.

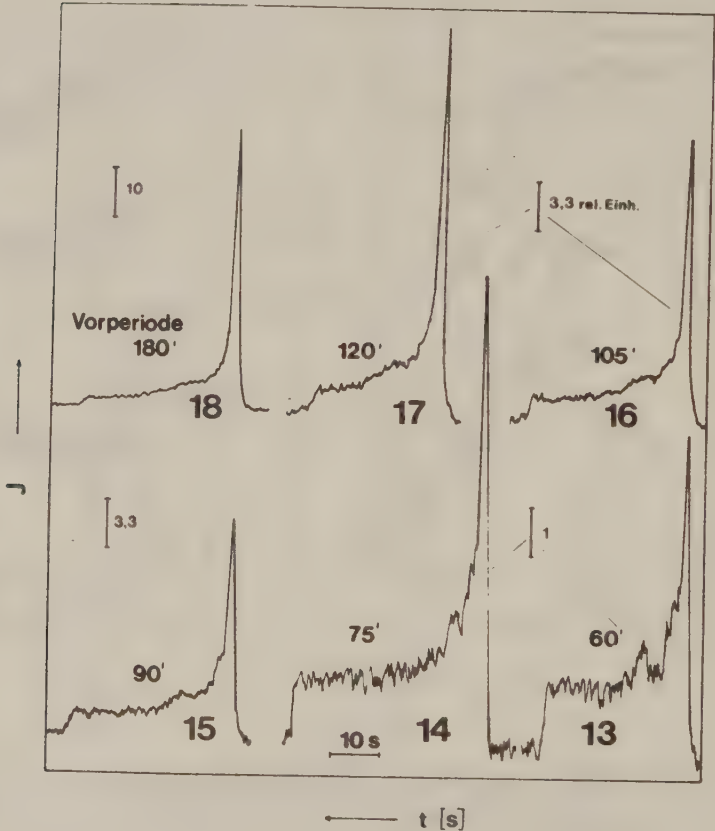


Abb. 26 Die Zinkdesorption mit dem Parameter der Vorperiode
($J = {}^{64}\text{Zn}$ -Intensität)

Im Anschluß an Heizvorgang 18 wurden zwei Kurven aufgenommen (ohne Abb.), die jeweils nach einer Wartezeit von 45 Minuten reproduzierbar und mit Diagramm 12 (Vorperiode 45 min) identisch waren.

Zur Prüfung auf Kongruenz der Verdampfung von Zinkoxid im instationären Anfangsbereich und zur Kenntnis der Desorptionsvorgänge des atomaren Sauerstoffs von der Oberfläche einer polykristallinen ZnO-Probe wurde die Flash-Desorption an Probe 9 mit der massenspektroskopischen Analyse des ^{16}O -Peaks ausgeführt.

Von diesen Messungen ist der Temperaturanstieg mit der Zeit und ein korrespondierendes Gesamtdruckdiagramm schon in Abb. 22 dargestellt worden.

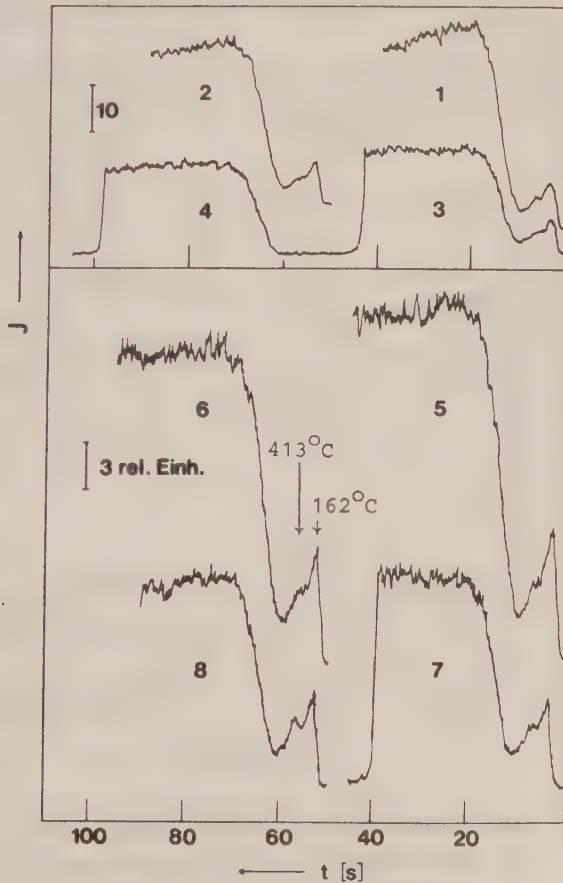


Abb. 27 Anfangsstadium der Thermolyse mit der Massenanalyse
 $m/e = 16$ für atomaren Sauerstoff an Probe 9
 Vorperiode von 1,2,3,5,6,7 und 8: 15 min
 " von 4: 15 s

Das Anfangsstadium der Thermolyse wird durch die Heizzyklen 1 - 8 in Abb. 27 wiedergegeben. Der kongruente ZnO-Abbau wird durch diese Ergebnisse bestätigt, da die ^{16}O -Intensitäten vergleichbar mit den ^{64}Zn -Ergebnissen sind. Zwei Peaks, die vor dem ZnO-Zerfall auftreten, wurden als cracking-pattern Signale des von der Oberfläche desorbierenden Wassers identifiziert und bleiben aus, wenn die Wartezeit, wie zwischen Messung 3 und 4, nur 15 s beträgt. In den anderen Fällen war die Vorperiode jeweils 15 Minuten.

Abb. 28 zeigt die Heizzyklen 9 - 12 mit dem Parameter der Vorperiode.

Die leichte Zunahme der ^{16}O -Peaks auf 7 relative Einheiten entspricht den cracking pattern Anteilen einer H_2O -Desorption, die an

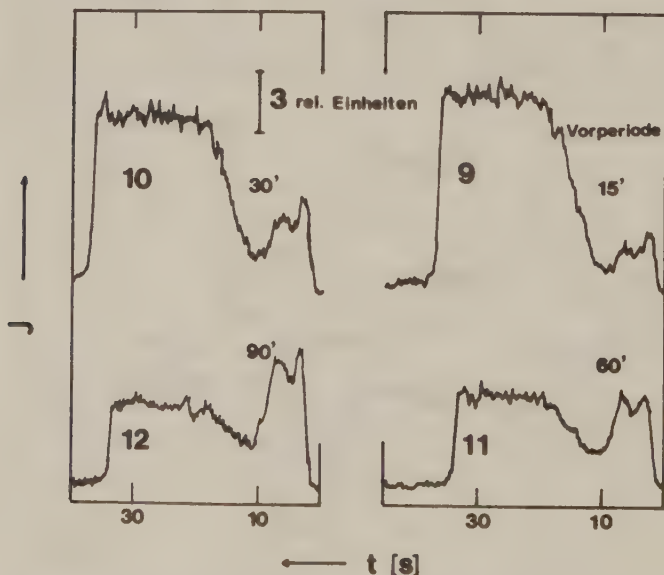


Abb. 28 Die Heizzyklen 9 - 12 im instationären Anfangsbereich mit dem Parameter der Vorperiode und der Massenanalyse von atomarem Sauerstoff

Probe 9 nach etwa 100 Heizvorgängen untersucht wurde. Das Ergebnis ist in Abb. 29 mit dem Parameter der Wartezeit dargestellt. Während bei kurzen Wartezeiten (2 Minuten) keine Desorption beobachtet wird, prägen sich mit zunehmenden Zeiten drei Peaks aus, von denen der zweite den stärksten Zuwachs hat. Wird die Probe während der Wartezeit auf 100°C gehalten, erscheinen nur noch die Peaks 2 und 3 mit vergleichbaren Intensitäten.

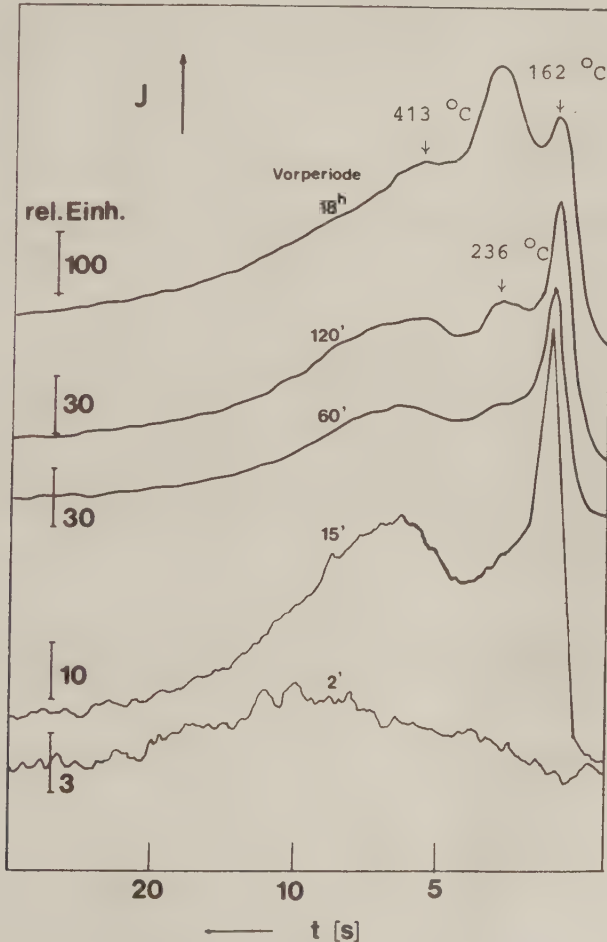


Abb. 29 Die Desorption von Wasser mit dem Parameter der Vorperiode

($J: m/e = 18$)

Die Auswertung der Zink- und Wasser-Desorptionsmaxima nach Gl.52, unter Berücksichtigung der Temperatur T_m und der sich daraus ergebenden Aktivierungsenergie, ist in Tabelle 6 zusammengefaßt und berücksichtigt Messungen an Probe 9.

	Zn (Max. 1)	Zn (2)	H ₂ O (1)	H ₂ O (2)	H ₂ O (3)
T_m [°C]	245	540	162	236	413
E_d $\left[\frac{\text{kcal}}{\text{Mol}} \right]$	29,0	46,4	24,3	28,5	38,9

Tab. 6

Der Wert für b in Gl. 52 wurde mit 53 K/s ermittelt.

Sowohl für die Zink- als auch Wasserdessorption von allen fünf Peaks kann eine Reaktion erster Ordnung angenommen werden, da die Desorptionsdiagramme unabhängig von der Anfangskonzentration sind.

Eine Desorption des molekularen Sauerstoffs, Kohlendioxids und Kohlenmonoxids von der Zinkoxidoberfläche wurde nicht festgestellt.

3.3 REM, SIMS und XPS - Messungen

Von den Möglichkeiten Festkörperoberflächen und Reaktionen im Oberflächenbereich von Festkörpern zu untersuchen, sind drei weitere Verfahren ausgewählt worden, die helfen sollen, Unterschiede an verschiedenen vorbehandelten Zinkoxidproben aufzuzeigen. Es sind Messungen, die uns freundlicherweise von der Fa. Siemens (Karlsruhe) am Elektronenrastermikroskop und von der Fa. Riber an einer SIMS-Anlage ermöglicht wurden, sowie in den XPS-Untersuchungen mit Unterstützung von Dr. Grunze (Universität München) entstanden sind.

3.3.1 Apparaturen und Meßmethoden

Die rasterelektronischen Untersuchungen wurden am Autoscan der Fa. Siemens/ETEC durchgeführt. Der Probentisch dieses Geräts war mechanisch manipulierbar und mit einem Widerstandsheizelement ausgerüstet, mit dem die Probe bis auf 600 °C aufgeheizt werden konnte. Zur Temperaturmessung diente ein, in den Probenhalter nahe der Oberfläche eingelötetes, Eisen - Kostantan - Thermoelement. Die ZnO-Kristalle wurden auf einem Aluminiumträger mit einer Suspension von Kohlenstaub in Isopropanol fixiert. Die photographischen Aufnahmen wurden mit einer Polaroid-Kamera und einer Belichtungszeit von 1 Minute angefertigt. Die Zeit des Meßbeginns, die Versuchsdauer bis zu den photographischen Aufnahmen und die Thermospannung wurden im Meßprotokoll notiert. Der Kammerdruck blieb, auch während der Experimente im hohen Temperaturbereich von 600 °C, bei etwa 10^{-5} Torr.

Für die SIMS-Spektren wurde die Q 156 - Meßanordnung der Firma Riber benutzt. Das erreichbare Vakuum betrug 10^{-8} Torr. Der Primärionen-Argonstrahl von $2 \cdot 10^{-7}$ A und einer Energie von 3 kV war auf 5 mm² zentriert. Mit Hilfe einer Saugoptik konnte der untersuchte Probenbereich auf eine Fläche mit 0,2 mm Durchmesser begrenzt werden, so daß die außerhalb dieses Bereichs erzeugten Ionen nicht nachgewiesen werden. Die unterschiedlich vorbehandelten ZnO-Kristalle wurden flächenspezifisch mit Aquadag-Lösung auf ein Tantal-Trägerblech geklebt. Die durch Argon-Beschuß erzeugten positiven und negativen Ionen konnten

im Quadrupol-Massenspektrometer qualitativ und durch Hinzufügen einer Zählkette auch quantitativ analysiert werden. Die Aufzeichnung der Spektren erfolgte analog mit einem Schreiber.

Die XPS-Messungen wurden an einem Standard - XPS - 3 - Spektrometer (VG) unter Verwendung der Aluminium K_{α} -Strahlung (1486,6 eV) durchgeführt. Das Vakuum in der Anlage betrug etwa 10^{-9} Torr. Aufladungseffekte von 10,5 - 0,2 Volt wurden an der Position des Kontaminations-Kohlenstoff-Peaks beobachtet, wonach die Ergebnisse um diesen Shift korrigiert worden sind.

3.3.2 Proben und Probenvorbehandlung

Die bei den drei genannten Untersuchungsmethoden verwendeten Proben zeigt Tabelle 7

Probe Nr.	Probenart/ Fläche	Messung	Vorbehandlung
10	0001 / 000T	REM	HCl - O ₂
11	0001	REM	HCl - O ₂ - UHV - O ₂ - UHV - O ₂
12	0001	REM	UHV
13	10T0	SIMS	HCl - O ₂ - CO
14	10T0	SIMS	HCl - O ₂ - CO
15	0001	SIMS	HCl - O ₂
16	ZnO ₂ -polykrr.	XPS	
17	polykrist.	XPS	O ₂

Tab. 7

Die Abkürzungen HCl, O₂ und UHV in Tab. 7 werden für die gleiche Vorbehandlung wie in Tab. 3 benutzt. Die Abkürzung CO (Probe 13 und 14) steht für eine Reduktion der ZnO-Proben mit Kohlenmonoxid ($P_{\text{CO}} = 2 \cdot 10^{-2}$ Torr) über 5 Stunden bis zum konstanten Reduktionsverhalten bei 852 °C, um eine Zinkanreicherung in der Randschicht zu erhalten. Probe 12 ist eine senkrecht zur c-Achse gesägte Fläche mit angrenzender Bruchfläche, die nach Ultraschallreinigung bei 950 °C im UHV vorbehandelt worden war. Das polykristalline Material der Probe 16 wird wegen eines 25 prozentigen Sauerstoffüberschusses gegenüber stöchiometrischem Zinkoxid mit ZnO₂ in Tab. 7 bezeichnet. Die Herstellung dieser Probe erfolgte aus 30 g ZnO und 15 ml H₂O₂. Nach 14-tägigem Stehen bei 25 °C wurde filtriert und die Probe bei 140 °C im Trockenschrank getrocknet.

3.3.3 Meßergebnisse und Auswertung

3.3.3.1 REM - Messungen

In Abb. 30 ist der Temperatur-Zeit-Verlauf, wie er während der Versuche an Probe 10 u. 11 im Rasterelektronenmikroskop gemessen wurde, dargestellt.

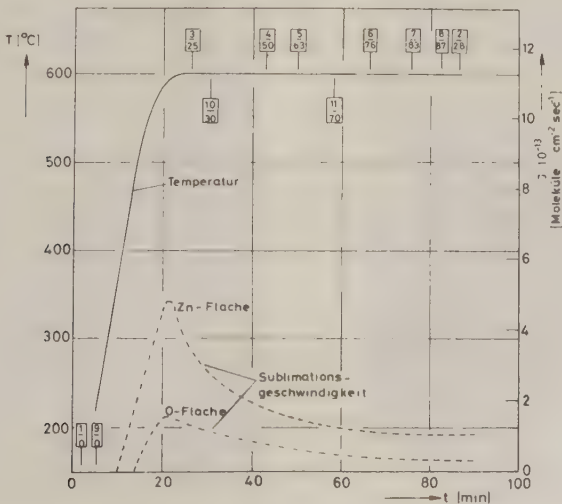


Abb. 30 Temperatur -Zeit - Verlauf während der rasterelektronenmikroskopischen Messungen und die korrespondierende Verdampfungsgeschwindigkeit

Die Marken an diesem Kurvenzug geben die Zeitpunkte an, zu denen photographische Aufnahmen von den Kristalloberflächen angefertigt wurden, wobei die obere Ziffer in den Marken die Aufnahme-nummer bezeichnet.

Die unterbrochen gezeichneten Kurvenzüge in Abb. 30 geben den Verlauf der Verdampfungsgeschwindigkeit an, die aus massenspektroskopischen Untersuchungen gemäß Kap. 3.1 für den instationären Anfangsbereich an zu den Proben 10 und 11 identischem Material und gleichem Temperatur-Zeit-Verlauf erhalten wurden. Mit diesen Werten werden die abgedampften Zinkoxidmengen berechnet, die bis zum Zeitpunkt der entsprechenden Aufnahme im Rastermikroskop von den Kristalloberflächen abgedampft waren.

Proben Nr.	Fläche	Aufnahme	Moleküle/cm ²	Monoschichten
10	000 $\overline{1}$	1	0	0
10	000 $\overline{1}$	2	$28 \cdot 10^{15}$	28
10	0001	3	$25 \cdot 10^{15}$	25
10	0001	4	$50 \cdot 10^{15}$	50
10	0001	5	$63 \cdot 10^{15}$	63
10	0001	6	$76 \cdot 10^{15}$	76
10	0001	7	$83 \cdot 10^{15}$	83
10	0001	8	$87 \cdot 10^{15}$	87
11	0001	9	0	0
11	0001	10	$30 \cdot 10^{15}$	30
11	0001	11	$70 \cdot 10^{15}$	70

Tab. 8

Bezieht man die abgedampfte Menge auf die Zahl der Oberflächenplätze einer glatten ZnO-Oberfläche von etwa 10^{15} Moleküle/cm² ergibt sich die Zahl an abgebauten Monolagen gemäß Spalte 5 in Tabelle 8.

Die photographisch registrierten Veränderungen an den polaren Basisflächen sind in den Abbildungen 31 - 33 mit den Aufnahmen 1 - 12 wiedergegeben. An der Sauerstoffseite der Probe 10 sind in Aufnahme 2 am Ende des Heizvorgangs im Gegensatz zu Aufnahme 1 am Anfang der Heizzeit kleine thermische Ätzgruben zu erkennen. An der Zinkfläche (Aufnahmen 3 - 8) sind, besonders auf den Böden der hexagonalen Vertiefungen, mit der Zeit zunehmende Abbaustrukturen sichtbar, die im Vergleich zur Sauerstoffseite ausgeprägter sind. Von den Kanten der hexagonalen Ätzgruben ausgehend, findet hier eine flächenartige Abtragung statt, wobei die ursprüngliche chemische Ätzstruktur in hexagonaler Form erhalten bleibt.

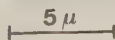
An Probe 11 ist der Abbau (Abb. 33, Aufnahme 9 - 11) bei 600 °C verstärkt an bereits vorhandenen Lochkeimen zu beobachten, wobei die dabei entstehenden Ätzgruben hexagonalen Charakter haben, wie sie auch entstehen, wenn chemisch geätzt wird oder wenn eine glatte unvorbehandelte Bruchfläche bei 950 °C in UHV behandelt wird (Aufnahme 12).

Abb. 31

REM-Aufnahmen der $\text{OO}\bar{\text{T}}$ -Fläche von Probe 10 am Anfang und Ende der Heizzeit

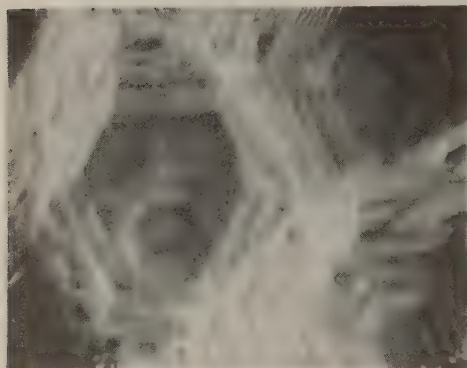


Aufnahme 1

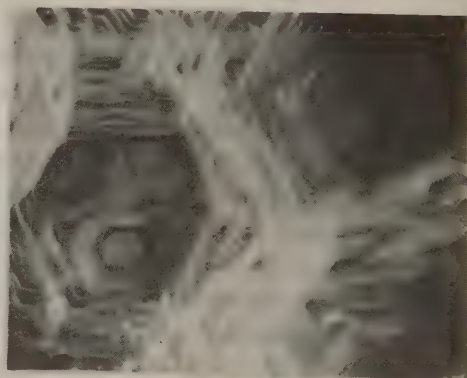


Aufnahme 2

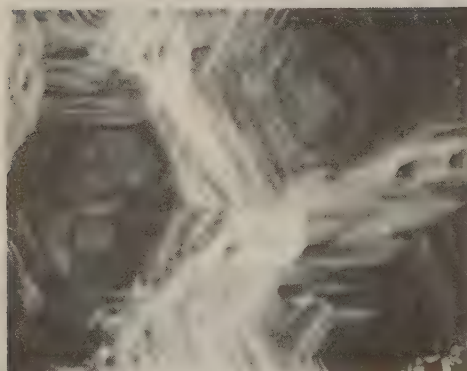
Abb. 32 REM - Aufnahmen der 0001 - Fläche von Probe 10 bei
600 °C nach Heizzeiten gemäß Abbildung 30



Aufnahme 3



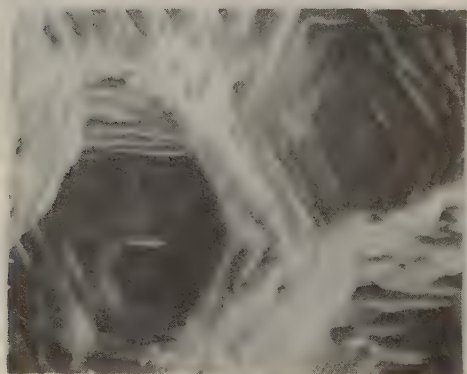
Aufnahme 4



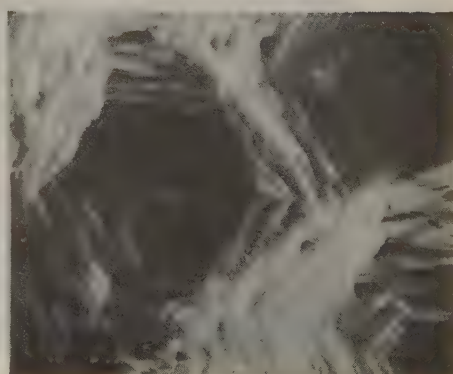
Aufnahme 5



Aufnahme 6



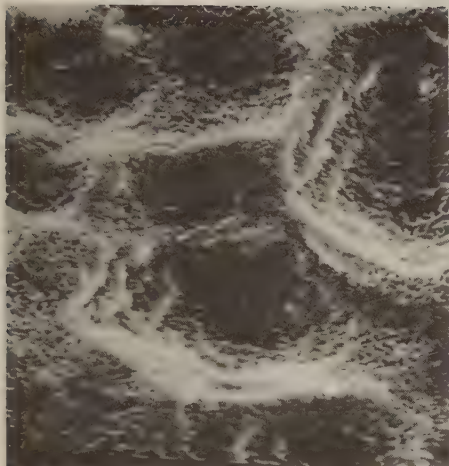
Aufnahme 7



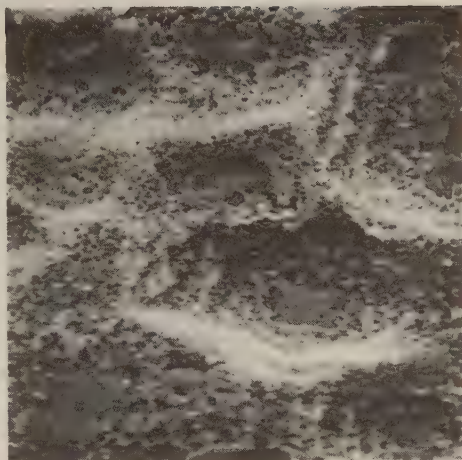
Aufnahme 8

5 μ

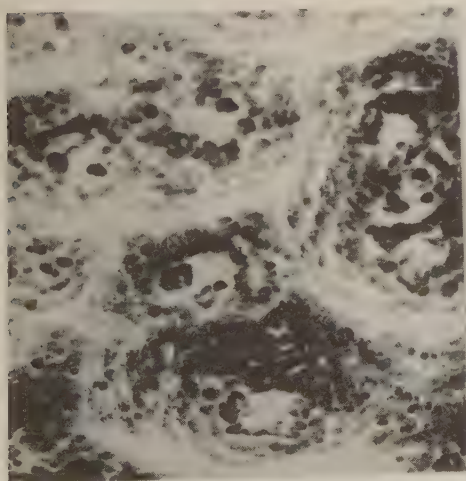
5 μ



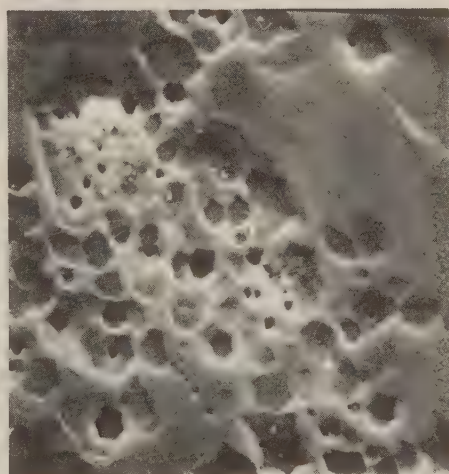
Aufnahme 9



Aufnahme 10



Aufnahme 11



Aufnahme 12

Abb. 33 REM - Aufnahmen 9, 10, 11 : Probe 11 nach Heizzeiten gemäß Abb. 30

REM - Aufnahme 12 : Probe 12 bei 25 °C

Die an der zinkreichen Probe 13 aus SIMS-Untersuchungen erhaltenen Spektren 1 - 3 in Abb. 34 zeigen mit zunehmender Sputterzeit von 5, 15 und 60 Minuten eine Abnahme der Zinkkonzentration im Zinkoxid.

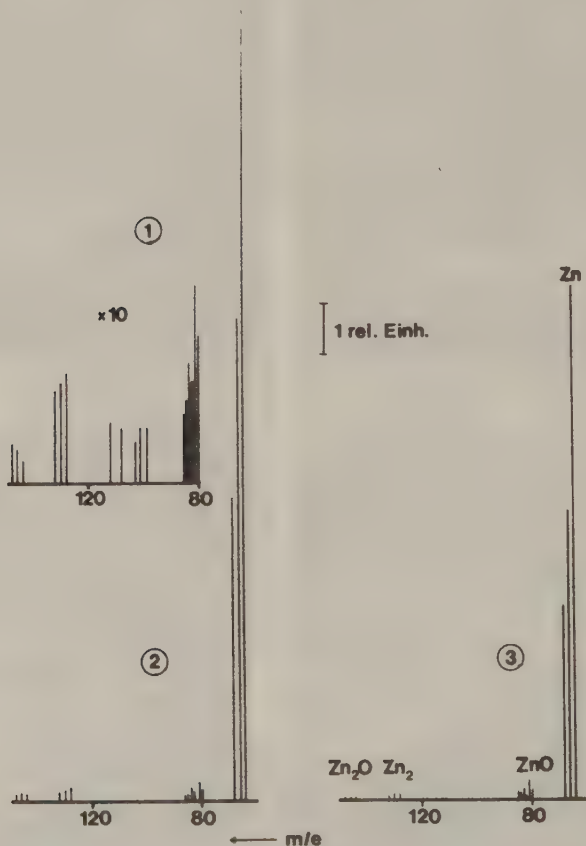


Abb. 34 Spektren 1 - 3 aus SIMS-Untersuchungen

Für eine abgeschätzte Abtragung von etwa 100 - 300 Å/h am Zinkoxid, beim vorliegenden Argonionenbeschuß von $10 \mu A/cm^2$, verringert sich in diesem Tiefenprofil die ^{64}Zn -Intensität von 17,5 auf 10,5 relative Einheiten und die Zn_2 -Intensität von 0,4 auf 0,2 während die Zn_2O -Intensität verschwindet. Die ZnO -

Intensität bleibt über die gesamte Sputterzeit erhalten, was bedeutet, daß sich das Verhältnis zu den obengenannten Partikeln zugunsten des Zinkoxids erhöht.

Die Reproduzierbarkeit dieses Ergebnisses wird in den Spektren 4 - 8 (Abb. 35) der gleich vorbehandelten zinkreichen Probe 14 nachgewiesen.

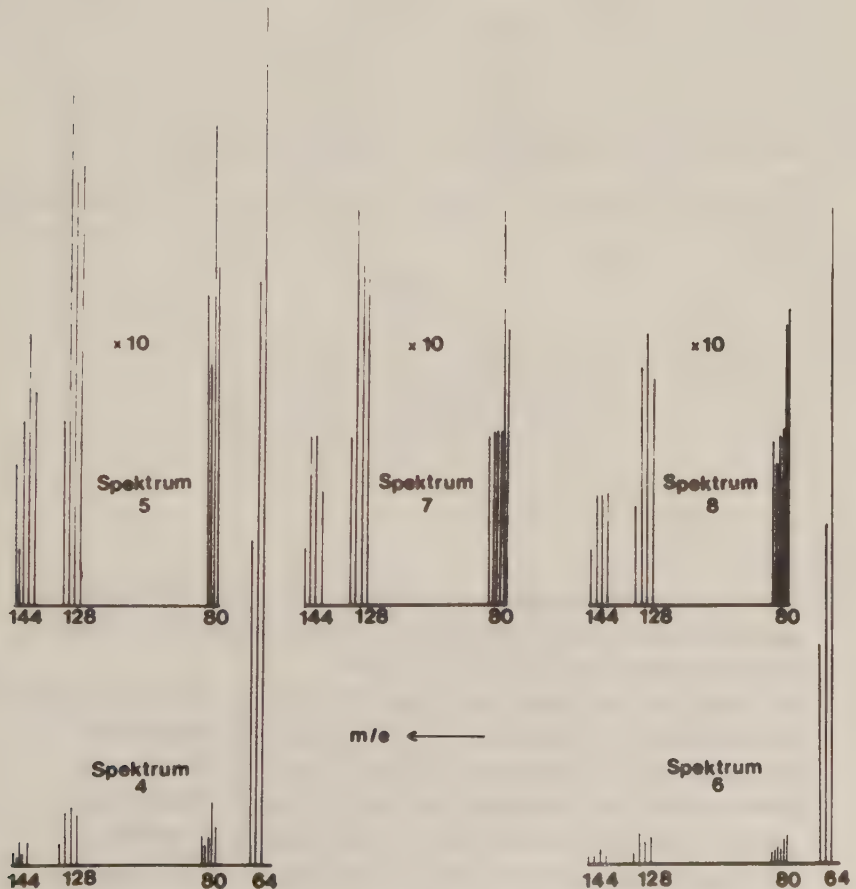


Abb. 35 Spektren 4 - 8 aus SIMS-Untersuchungen

In Tab. 9 sind die interessierenden Peaks der Spektren 4 - 8 mit ihren Intensitäten und der dazugehörenden Sputterzeit herausgeschrieben.

Spektrum Nr.	Zeit min.	Sekundärionen (m/e)					[Imp./s]
		O (16)	Zn (66)	ZnO (80)	Zn ₂ (128)	Zn ₂ O (176)	
4	10	---	925	60	80	30	
5	15	8,5	---	60	80	38	
6	30	---	600	55	55	25	
7	40	8,5	---	55	55	25	
8	45	---	---	55	45	20	

Tab. 9

Die sauerstoffvorbehandelte Fläche der Probe 15 zeigt im Spektrum der positiven Sekundärionen (Abb. 36 a) keine Zn₂⁺- und keine Zn₂O⁺- Intensitäten.

Im Spektrum der negativen Sekundärionen dieser Probe (Abb. 36 b) wird ein überschriebener ¹⁶O⁻-Peak und ein wesentlich kleinerer O₂⁻- Peak registriert. Dieser O₂⁻- Peak ist etwa doppelt so hoch wie der ZnO⁻- Peak, während bei den reduzierten Proben die O₂⁺- Intensität nur etwa 2/3 der ZnO⁺-Intensität beträgt, wobei jedoch bei einem quantitativen Vergleich die unterschiedlichen Ionisierungsquerschnitte berücksichtigt werden müssen.

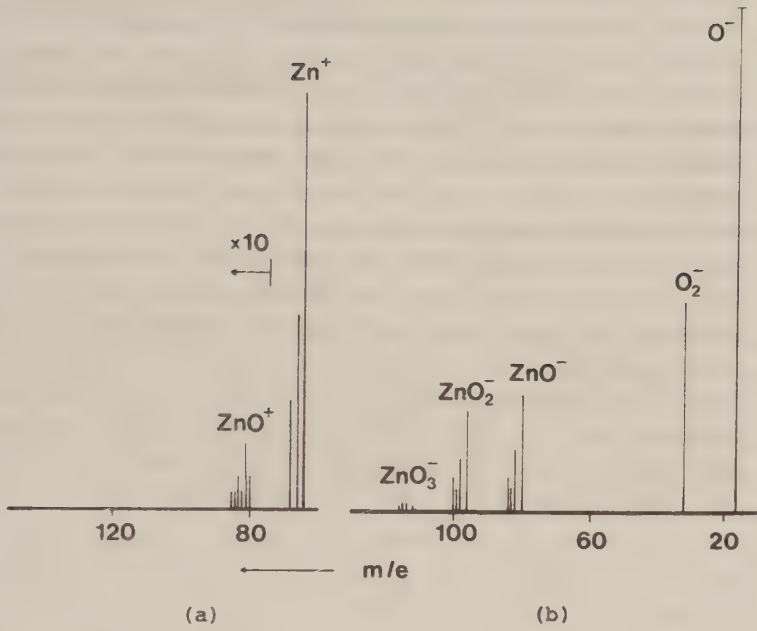


Abb. 36

SIMS - Spektren der sauerstoffvorbehandelten Probe 15

a) positive Sekundärionen

b) negative Sekundärionen

Die Ergebnisse, die mit der XPS-Methode erzielt wurden, sind in Abb. 37 dargestellt. Die Kurven 1 - 5 zeigen die Sauerstoff 1 S 1/2 Peaks der sauerstoffreichen Probe Nr. 16. Unter dem Einfluß der Röntgeneinstrahlung der XPS-Apparatur in einem Vakuum von etwa 10^{-9} Torr nimmt der Peak bei 531,4 eV ab und verschiebt sich nach 530,6 eV, während ein Peak bei 529,3 eV erscheint.

Spektrum Nr. 6 zeigt den Sauerstoff 1 S 1/2 Peak der sauerstoffvorbehandelten Probe 17. Der stärker ausgeprägte Teil bei 529,3 eV ist identisch mit dem Signal der ZnO_2 -Probe aus Spektrum Nr. 5 und kann damit dem Volumensauerstoff zugeordnet werden, während der Anteil bei 530,7 eV ein energetisch verschobener Anteil von Überschußsauerstoff, wie er im ZnO_2 beobachtet wird, sein sollte. Nach 10-stündigem Heizen bei 450°C im XPS - Spektrometer verändert sich der Peak nach Spektrum 7, in dem der höher liegende Teil nahezu verschwunden ist.

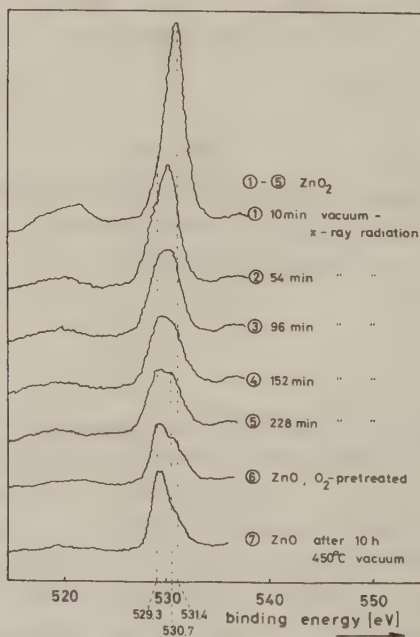


Abb. 37 Ergebnisse der XPS - Untersuchungen

4. Diskussion der Ergebnisse

4.1 Einfluß der Vorbehandlung auf die Fehlordnung

Der thermische Abbau von ZnO kann durch geeignete Vorbehandlung instationär im Anfangsbereich der Thermolyse oder stationär im fortgeschrittenen Abbaustadium beobachtet werden. Diese beiden Vorgänge haben ihre Ursache in der unterschiedlichen Fehlordnung infolge der Sauerstoffvorbehandlung und/oder der Änderung der Fehlordnungskonzentration während der Thermolyse.

Die grundlegende Einflußnahme des Sauerstoffs auf die Fehlordnungsstruktur des Zinkoxids ist im Kap. 2.3 schon dargestellt worden. Als wesentliches Ergebnis wurde dort angegeben, daß sich nach dem Primärvorgang der Chemisorption des Sauerstoffs und der damit verbundenen Elektronenaufnahme eine Verarmungsrandschicht von ca. 10^{-5} cm ausbildet. Die Potentialdifferenz an der Oberfläche beträgt dann etwa 1 Volt [60], und es ergibt sich eine Feldstärke von etwa 10^5 [Volt/cm]. Unter dem Einfluß dieses Feldes können positive Zwischengitterzinkionen bzw. positiv geladene Sauerstoffleerstellen $|O|^{+}$ zur Oberfläche wandern und gemäß den Gleichungen 16 und 17 bzw. 18 und 19 dort rekombinieren. Die Potentialbarriere wird durch diesen Vorgang teilweise abgebaut, so daß eine weitere Chemisorption von Sauerstoff möglich wird. Durch diesen Prozeß wird eine äußere Randschicht bis zur maximalen Wirkungstiefe der Raumladung von etwa 10^{-4} bis 10^{-5} cm praktisch völlig von Gitterdefekten befreit. Eine äquivalente Änderung der Fehlordnung durch Eindiffundieren von Sauerstoff über Sauerstoffleerstellen scheint in diesem Zusammenhang, wegen der größeren Beweglichkeit der Zn_i -Atome und der dadurch vorliegenden Frenkelfehlordnung, unwahrscheinlich.

Wie mehrere Autoren aus ESR- [10, 11, 12, 61] und mit Thermolumineszenz-Untersuchungen [9] gezeigt haben, kann es neben einer Abnahme des Zn_i -Gehaltes auch zur Ausbildung von Zinkleerstellen und/oder zum Einbau von Sauerstoffatomen auf Zwischengitterplätze durch die Sauerstoffvorbehandlung kommen. Eine weitere experimentelle Unterstützung zur Änderung der Fehlordnung von ZnO gibt die Arbeit von Schelfaut [62], der ein Anwachsen der

optischen Absorption im Bereich des Bandabstandes, infolge einer Sauerstoffbehandlung mit steigender Temperatur bis zu 900 °C, beobachtet. Kombiniert man die Ergebnisse von Allsopp und Roberts [4], über den Zn_i -Gehalt unter O_2 -Einwirkung bei Temperaturen bis 800 °C, mit den Untersuchungen von Cimino et al. [63] zum Gitterparameter unter gleichen Bedingungen, ergibt sich eine Abnahme des Zn_i -Gehaltes bei gleichzeitigem Anwachsen der Gitterkonstanten, die einer Oxidation von Zwischengitterzink zugeschrieben wird.

Unter Annahme der hier bevorzugten Frenkelfehlordnung sollte also eine zwischengitterzinkarme bzw. zwischengitterzinkfreie Randschicht entstehen und auf dem Substratkristall eine nahezu stöchiometrische oder mit Zwischengittersauerstoff bzw. Zink-leerstellen angereicherte Deckschicht aufwachsen. Abb. 38 zeigt schematisch den vermuteten Einfluß der Sauerstoffvorbehandlung.

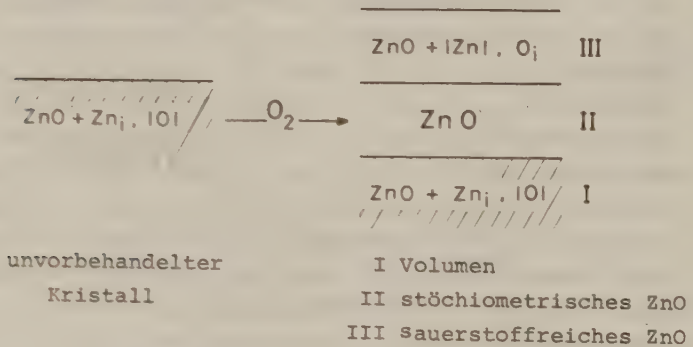


Abb. 38 Schichtenwachstum durch Sauerstoff-behandlung

Die Zinkleerstellen bzw. Zwischengittersauerstoffatome werden nicht als neutrale Störstellen, sondern nach den ESR-Untersuchungen von Hoffman [11] und Galland [10] negativ geladen sein. Als Akzeptorzustände liegen sie oberhalb des Valenzbandes (Abb. 39) und erniedrigen die Elektronenkonzentration des Zinkoxids im Valenzband. Die Sauerstoffbehandlung unter den beschriebenen Bedingungen erniedrigt die Leitfähigkeit gesinterter ZnO -Tabletten um 2 bis 3 Zehnerpotenzen [59].

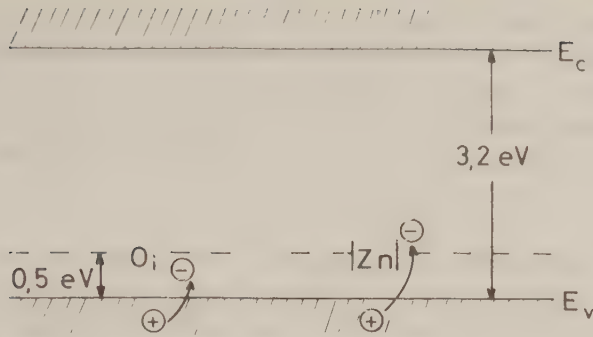


Abb. 39 Akzeptorzustände im verbotenen Band des ZnO

Die zuletzt genannten Fehlordnungsstrukturen ergeben sich auch aus den Kröger-Vink-Diagrammen (Abb. 6 und 7), die für Bedingungen berechnet wurden, wie sie in dieser Arbeit angewandt wurden. Bei einem Sauerstoffdruck von 1 atm und 700 °C sollten, sowohl nach dem Frenkel- als auch nach dem Schottky-Wagner-Fehlordnungstyp, einfach negativ geladene Zinkleerstellen und eine p-Leitung dominieren, wenn keine Fremddonatoren vorliegen. Für einen Sauerstoffdruck von 10^{-8} atm wird eine n-Leitung nach Schottky-Wagner bzw. ein Ladungsträgerausgleich nach Frenkel für thermodynamisches Gleichgewicht angegeben.

Für den Fall konstanter, freier Verdampfung ins Vakuum stellt sich ein stationärer Zustand zwischen der thermolytischen Oberflächenreaktion und der Zinkdesorption in die Gasphase bzw. Diffusion der Zinkatome in das Volumen des Festkörpers ein. Für die maximale temperaturabhängige Zn_1 -Konzentration gilt nach Thomas [64]

$$(53) \quad n_{Zn_1} = 3,4 \cdot 10^{20} \exp(-14,3/RT) \quad [\text{Atome/cm}^3]$$

Die Werte von n zwischen 300 und 950 °C - das ist der Bereich in dem eine UHV-Behandlung in dieser Arbeit durchgeführt wurde - sind danach

$$n_{300 \text{ °C}} \approx 10^{15}, \quad n_{750 \text{ °C}} = 3 \cdot 10^{17}, \quad n_{950 \text{ °C}} = 9 \cdot 10^{17}$$

Um die Diffusionsgeschwindigkeit und daraus die Zeit bis zur Sättigung der Probe zu berechnen, wird für den Konzentrationsgradienten vereinfacht die gesättigte Oberfläche und ein stöchiometrisches Volumen angenommen, und mit dem von Thomas angegebenen Diffusionskoeffizienten $D = 2,65 \cdot 10^{-4} \exp(-12,5/RT) \text{ [cm}^2/\text{s]}$ errechnet sich ein Zeitbedarf von mehreren Stunden.

4.2 Thermolyse und Photolyse

Der thermische Abbau, wie er in Kap. 2.5 anhand der vorhandenen Literatur referiert worden ist, benötigt je nach Probenmaterial und Untersuchungsmethode Aktivierungsenergien zwischen 78 und 97 kcal/Mol. Die Verdampfungskoeffizienten liegen in einem Bereich von 10^{-2} bis 10^{-3} . Mit Ausnahme der Ergebnisse von Kohl [51] wird in allen Arbeiten eine stationäre Thermolyse unter Langmuir-Bedingungen festgestellt, und die Diskussion über den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt ist noch nicht einheitlich abgeschlossen. Aus der Problemstellung dieser Arbeit, den schrittweisen Übergang vom Festkörper in die Gasphase (Vakuum) genauer als bisher zu beschreiben, wurde der Weg über eine Variation der Fehlordnung, wie sie in Kap. 2.2, 2.3 und 4.1 dargestellt worden ist, gewählt. Damit haben sich zwei grundsätzliche Abbauprozesse erfassen lassen:

1. Nach einer Sauerstoffvorbehandlung wird an polykristallinem ZnO-Material und an der Zinkfläche von ZnO-Einkristallen ein instationäres Verdampfungsverhalten über etwa 400 Monolagen beobachtet, und im Bereich der ersten 100 Monolagen kann eine photoaktivierte Verdampfung diesem thermischen Abbau überlagert werden. Auf der $\text{OOO}\overline{\text{T}}$ -Fläche wird keine Photolyse und ein geringeres instationäres Anfangsstadium von etwa 120 Abbaulagen gefunden.
2. Nach der instationären Anfangsphase oder einer äquivalenten thermischen Vorbehandlung bei 900°C im UHV wird eine stationäre Verdampfung, entsprechend den zitierten Arbeiten in Tabelle 2, gefunden.

Die instationäre Thermolyse zu Punkt 1 mit etwa 400 Monolagen ergibt bei $5,2 \text{ \AA}$ Kantenlänge der Einheitszelle eine Schichtdicke für diesen Bereich von etwa $2 \cdot 10^{-5} \text{ cm}$ und liegt damit in

dem Bereich von 10^{-4} bis 10^{-5} cm wie er für die Änderung der Fehlordnung infolge einer Sauerstoffvorbehandlung abgeschätzt wurde. Für einen stärkeren Einfluß des Sauerstoffs auf die 0001-Fläche als auf die 000 $\bar{1}$ -Fläche müssen die Meßergebnisse gedeutet werden, daß an der Sauerstoffseite nur ein geringeres Anfangsstadium von etwa 120 Monolagen gefunden wird. Ein ähnlich unterschiedliches Ergebnis über den Einfluß des Sauerstoffs auf die polaren Basisflächen haben Heiland und Kunstmann [2] aus Messungen zur Oberflächenleitfähigkeit ermittelt. Reine, im UHV gespaltene 0001 und 000 $\bar{1}$ -Flächen zeigen im LEED-Bild eine stabile 1×1 -Struktur. Nach Sauerstoffbehandlung (5 min, 600 °C) beobachtet man nach van Hove und Leysen [22] auf beiden Seiten eine $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ - Struktur, die auf der 0001-Fläche auch durch Erhitzen oder schwachen Argonionen-Beschuß nicht verschwand. Auf der 000 $\bar{1}$ -Fläche ist diese Überstruktur nicht stabil, nach dem Erhitzen erhält man wieder die ursprüngliche 1×1 - Struktur. Daraus wird vermutet, daß an der 000 $\bar{1}$ -Fläche der Sauerstoff nur schwach chemisorbiert ist und an der 0001-Fläche dagegen eine stärkere Chemisorption mit den Oberflächenzinkatomen vorliegt, die zur Stabilisierung der Oberfläche beiträgt. Entsprechend wurden von Chang und Mark [65] auf der polaren Zinkbasisfläche nach einer Sauerstoffbehandlung 2×2 , 5×1 und $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ - 30° Überstrukturen, Facetten und vermutlich $2 \times n$ - Domänen beobachtet, wobei auf der Sauerstoffseite kein Einfluß der Sauerstoffbehandlung festgestellt werden konnte.

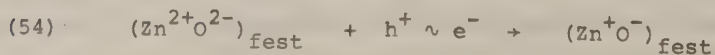
Dieser Befund, daß Sauerstoff die Eigenschaften von ZnO in den experimentellen Ergebnissen dieser Arbeit verändert wurde, durch eine genau gleich durchgeführte Argonbehandlung bestätigt, denn in diesem Fall erfolgte sofort eine stationäre Verdampfung der zinkreichen Probe. Durch dieses Experiment mußte auch eine möglicherweise im Anfangsstadium erfolgende Restgasreduktion ausgeschlossen werden, die auch aus der Überlegung zur Stoßzahl von H_2 und CO auf die Probenoberfläche entfällt. Bei einem Restgasdruck von $2 \cdot 10^{-7}$ Torr beträgt die Stoßzahl/cm² s bei 400 °C ungefähr 10^{14} . Wird dieser Wert auf eine mittlere Aktivierungsenergie von 15 kcal/Mol für die Reduktionsreaktion bezogen, ergibt sich aus der Arrheniusgleichung für die Reaktionsgeschwindigkeit $k = 1,5 \cdot 10^9$ Moleküle/cm² s. Dieser Wert liegt

weit unter der Meßempfindlichkeit der Apparatur und weit unter den Abbauraten der instationären Verdampfung. Einen zusätzlichen experimentellen Beweis zum Sauerstoffeinfluß aus der Vorbehandlung stellt die Reproduzierbarkeit der Thermolyse mit einer gekoppelten Photolyse, infolge erneuter Sauerstoffvorbehandlung der gleichen Probe dar.

Nach den Ausführungen in Kap. 4.1 kann dieses Verhalten von Zinkoxid nur durch eine unterschiedliche Fehlordnung im Randschichtbereich erklärt werden. Danach liegt es nahe, den vakuumgetemperten Proben eine zwischengitterzinkreiche Randschicht und den sauerstoffbehandelten Proben eine mit Zinkleerstellen bzw. mit Zwischengittersauerstoff angereicherte Randschicht zuzuordnen und darauf das unterschiedliche Abbauverhalten zurückzuführen.

Die von Kohl [51] vorgeschlagene Interpretation der instationären Verdampfung ungefähr einer Monoschicht ZnO von der 0001-Fläche, kann auf die in dieser Arbeit beschriebenen Versuche nicht übertragen werden. Nach Kohl sublimieren die durch die Spaltung des Kristalls auf den polaren Flächen in irregulären Positionen verbleibenden Atome. In den hier geschilderten Fällen wurde eine instationäre Verdampfung von max. 400 Monolagen beobachtet, die durch die erneute O₂-Behandlung an der gleichen Probe mehrfach reproduziert werden konnte. Die kontinuierliche Abnahme des UV-Photolyse-Effekts und das durch die Sauerstoffbehandlung bedingte Whiskerwachstum (s. Kap. 4.4) bedeuten nämlich eine gegenläufige Fehlordnungsänderung der Oberflächenschicht während der O₂-Behandlung und der Thermolyse.

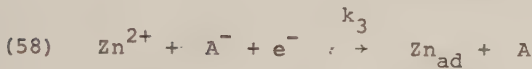
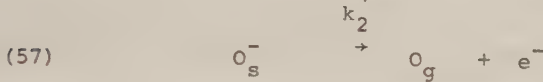
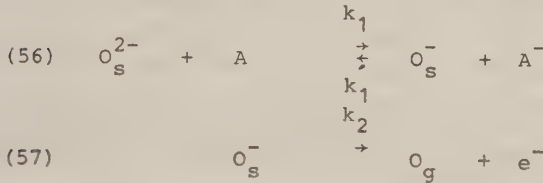
Die nach diesem Modell geschaffenen Zinkleerstellen bzw. Zwischengittersauerstoffatome können nach ESR-Untersuchungen [10, 11] negativ geladen sein und als Akzeptorzustände oberhalb des Valenzbandes liegen (Abb. 39). Damit kann der für das stationäre Verdampfungsverhalten geschwindigkeitsbestimmende Schritt gemäß Gleichung 54, für den eine Aktivierungsenergie



von 3,2 eV (Bandabstand) erforderlich ist, durch Übergang eines Elektrons aus dem Valenzband auf die erzeugten Akzeptorenterme, in Teilschritte aufgespalten werden. Durch das gleichzeitige Entstehen eines Defektelektrons im Valenzband kommt es zu einer Bindungslockerung der Zn-O Bindung. Es stellt sich ein temperaturabhängiges und von der Konzentration der Akzeptorenterme A ($[Zn]$ bzw. O_i) bestimmtes Aktivierungsgleichgewicht mit den besetzten Akzeptorentermen A^- und den Löchern im Valenzband nach Gleichung 55 ein



und ermöglicht die Thermolyse bei niedrigen Temperaturen, die sich durch folgenden Formalismus beschreiben läßt:



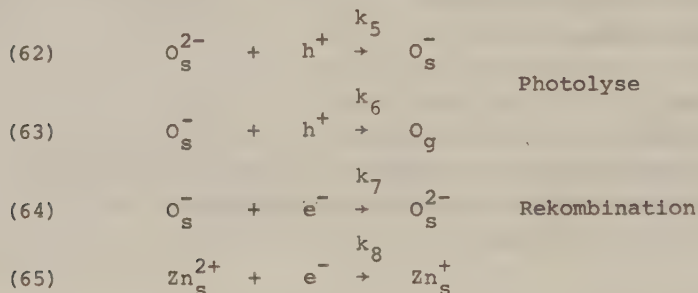
In diesen Gleichungen wird der Akzeptorenterm A einer von mehreren Autoren vermuteten Zinkleerstelle [9, 10, 82, 83] bzw. dem Zwischengittersauerstoff [11, 13, 84] zugeordnet. Die mit dem Reaktionsschritt (56) verknüpfte Erzeugung von O_s^- , wobei der Index "s" für reaktiven Oberflächensauerstoff möglicherweise in Halbkristallagen steht, entspricht dem Entstehen eines Defektelektrons im Valenzband und damit einer Bindungslockerung. Aus dem vorgelagerten Aktivierungsgleichgewicht (56) und der Folgereaktion für die Thermolyse ergibt sich der folgende Geschwindigkeitsausdruck (60)

$$(60) \quad \frac{d [O_g]}{d t} = \frac{k_2 k_1 [O_s^{2-}] [A]}{k'_1 [A^-]}$$

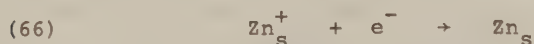
Durch Einstrahlen von UV-Licht kann die Konzentration von Defektelektronen entsprechend



erhöht werden. Der Ablauf der Photolyse läßt sich folgendermaßen beschreiben [67, 78]:



In dem Maße wie die Rekombination nach Reaktionsschritt (64) unterbleibt, werden die Zn_s^+ -Ionen durch die überschüssigen Elektronen gemäß



neutralisiert und können bei ausreichend hoher Temperatur teilweise oder vollständig desorbieren.

Als Ergebnis resultiert ein endlicher Photolyseumsatz von Oberflächennetzebenen. Aus der Reaktionsfolge (62) bis (64) ergibt sich für stationäre Bedingungen ($d O_s^-/dt = 0$) als Geschwindigkeitsgleichung der Photolyse

$$(67) \quad \frac{d |O_g|}{d t} = \frac{k_5 k_6 |h^+| |O_s^{2-}|}{k_7 |e^-| + k_6 |h^+|}$$

Die Reaktions- und Geschwindigkeitsgleichungen machen deutlich, daß in den diskutierten Fällen lokalisierte Defektelektronen in Form von O_s^- für den Reaktionsmechanismus bestimmend sind.

Für die Verdampfung ergeben sich aus den vorgeschlagenen Mechanismen folgende Abhängigkeiten:

Mit Verringerung der Zahl der Akzeptoren durch den sukzessiven Kristallabbau und die Zunahme der Elektronenkonzentration, bedingt durch Ionisation des nicht vollständig desorbierenden Zinks



also sich ändernder Stöchiometrie des Zinkoxids, nimmt die Verdampfungsgeschwindigkeit ab. Durch Zunahme der Elektronenkonzentration erhöht sich die Rekombinationswahrscheinlichkeit der zur Bindungslockerung erforderlichen Defektelektronen mit den Elektronen; der Einfluß der UV-Einstrahlung sinkt entsprechend. Daß die Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit tatsächlich durch die sich ändernde Stöchiometrie und nicht vorwiegend durch das Verschwinden der aufgewachsenen ZnO-Schicht bedingt ist, ergibt sich daraus, daß im Anfangsbereich die Zunahme der Verdampfungsgeschwindigkeit durch UV-Einstrahlung bis zu 100 % beträgt und dann kontinuierlich abnimmt. Wäre die Abnahme der Zn-Intensität auf die abnehmende Oberflächenbedeckung zurückzuführen, sollte man auch einen prozentual gleichbleibenden UV-Einfluß erwarten können. UV-Anregung ist jedoch nur bei einer geringen Rekombinationswahrscheinlichkeit der entsprechenden Defektelektronen zu erwarten, somit muß die Abnahme der Photolyse durch eine zunehmende Elektronenkonzentration bedingt sein.

Die Elektronen-Lochpaarbildung während der UV-Einstrahlung kann nach folgenden Kriterien abgeschätzt werden. Nach der in Kap. 3.1.1 angegebenen Beleuchtungsstärke wirkt ein Photonenstrom von $N = 5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ auf die Probe ein. Bei einer mittleren Lebensdauer von 10^{-6} s und einer Eindringtiefe von 10^{-3} bis 10^{-5} cm ergibt sich im Mittel eine Konzentration an Elektronen-Lochpaaren von $10^{14} - 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. Vergleicht man diesen Wert mit Ergebnissen aus Messungen zur elektrischen Leitfähigkeit nach Hirschwald [66], die eine durch Zwischengitterzink bedingte Elektronenkonzentration in der äußeren Randschicht von $n = 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ergaben, können,

infolge der großen Rekombinationswahrscheinlichkeit, mit wachsender Zn_i -Konzentration die photolytisch erzeugten Defektelektronen schon innerhalb des instationären Bereichs nicht mehr wirksam werden.

Ein wesentliches Argument für einen durch Defektelektronen mit bestimmten Aktivierungsmechanismus im instationären Bereich ist die Parallelität zwischen UV-Anregbarkeit, Thermolyse und Fehlordnung, die auch von Hauffe und Doerffler für den Fall der Photooxydation von CO an Zinkoxid gefunden wurde [85].

Diese Vorstellungen werden durch Experimente anderer Autoren [67, 68, 69], die bei Raumtemperatur und UV-Bestrahlung neben einem irreversiblen Photoleitungsanteil eine Sauerstoffentwicklung ergaben, die um Größenordnungen über dem reinen Chemisorptionsanteil lag und sich nur als Photolyse verstehen läßt, bestätigt. Entsprechend wird von diesen Autoren eine Abnahme der Quantenausbeute um mehrere Zehnerpotenzen mit der Bestrahlungszeit beobachtet, die der erwarteten Zunahme der Rekombinationswahrscheinlichkeit entspricht.

Neben der Ladungsträgerkonzentration ist jedoch auch der Einfluß der Bandverbiegung an der Oberfläche zu berücksichtigen. Der Ausgangszustand nach der Sauerstoffvorbehandlung entspricht einer Bandaufwölbung mit einer negativen Oberflächenladung und Zinkleerstellen bzw. Zwischengittersauerstoff als Akzeptoren-terminen in der Randschicht. Durch UV-Einstrahlung in der Randschicht erzeugte Elektron-Lochpaare werden im Potentialgradienten getrennt und die Defektelektronen von der Oberfläche angezogen, wo sie zur Bindungslockerung beitragen können.

Die Wanderung der Löcher zur und Lokalisation an der Oberfläche kann zu einfach negativ geladenen Oberflächensauerstoffionen O_s^- führen, die als lokalisierte Defektelektronen wirken. Eine besonders günstige Position dafür sollten, im Hinblick auf Gl. 62 und 63, die Sauerstoffionen in Halbkristalllagen $O_{s,HKL}^{2-}$ sein, die als lokalisierte Defektelektronentraps in der verbotenen Zone angesiedelt sind. Ein in diesen Zuständen getrapptes Defektelektron ist, aufgrund der negativen Ladung von $O_{s,HKL}^{2-}$, mit einer bestimmten Wahrscheinlichkeit

gegen Rekombination durch Elektronen geschützt. Heiland [86] vermutet diese Trappmöglichkeit aus Photoleitfähigkeitsmessungen und eine Bestätigung gaben Hoenig und Lane [87], die Photo-desorptionsmessungen unter dem Einfluß eines externen elektrischen Feldes durchführten. Die Variation der Feldstärke führte zu einer unterschiedlichen Bandaufbiegung und die Autoren schlossen daraus auf einen Akzeptorenterm O_S^{2-} 0,5 eV oberhalb des Valenzbandes.

Eine durch die Thermolyse bedingte $Zn_i^{\bullet}$ oder Sauerstoff-leerstellenanreicherung führt zur Auffüllung der Zinkleerstellen und somit zur Flachbandsituation bzw. bei einem Zinküberschuß zur Anreicherungsrandschicht mit Bandabwölbung. Durch die positive Ladung der Oberfläche (Zn_i^+ , $|O|^+$) werden bei der UV-Einstrahlung erzeugte Defektelektronen in das Volumen abgedrängt und können nicht zur Bindungslockerung am Oberflächen-sauerstoff beitragen. Gleichzeitig erzeugte Elektronen werden dagegen in die Randschicht gezogen und können dort eventuell mit noch vorhandenen Löchern rekombinieren bzw. Oberflächenzustände auffüllen.

In Übereinstimmung mit dem entwickelten Modell zur Thermolyse und Photolyse, ist das Ausbleiben einer Photoverdampfung von der $OOO\bar{1}$ -Fläche zu sehen. An dieser Fläche ist der Sauerstoff-einfluß, wie in Kap. 2.3 und 4.1 gezeigt wurde, geringer als an der positiven $OOO1$ -Fläche, und es wird kein Potentialgradient aufgebaut, der notwendig ist, um sowohl eine Elektron-Defekt-elektron-Trennung als auch den Feldtransport der Donatoren-defekte zu bewirken.

Die Meßergebnisse an der Li-dotierten Probe können ebenfalls mit den vorgeschlagenen Mechanismen gedeutet werden. Nach dem Modell von Lander [16] wird Lithium unter oxidierenden Bedingungen auf Gitterplätzen als Akzeptor substituiert, und es kann experimentell eine Verminderung der Leitfähigkeit aufgrund der verringerten Elektronenkonzentration beobachtet werden. Nach Gl. 61 - 63 bleibt unter diesen Bedingungen eine Photoaktivität auch im stationären Verdampfungsfall erhalten, da die Rekombination nach Gl. 64 eingeschränkt wird.

Unter Berücksichtigung von Anziehung und Abstoßung der Ladungen in Gl. 63 und 64 kann angenommen werden, daß $k_6 \gg k_7$ ist. Bei annähernd gleichen Elektronen- und Defektelektronenkonzentrationen, wie es bei einer Lithiumdotierung der Fall sein wird, resultiert nach der Geschwindigkeitsgleichung 67 ein direkt proportionaler Zusammenhang zwischen Verdampfung und Löcherkonzentration, die wiederum proportional der UV-Intensität ist. Nach der durchgeführten Abschätzung wird durch die UV-Einstrahlung eine Excitonenkonzentration von etwa $10^{14} - 10^{16}$ pro cm^3 erhalten und mit einer Elektronenkonzentration von etwa $10^{12}/\text{cm}^3$ nach einer Sauerstoffbehandlung bei 770 K [88] bzw. $6 \cdot 10^{17} - 10^{18}/\text{cm}^3$ nach einer Vakuumbehandlung bei $T > 800 \text{ K}$ [6] ist die für Li-dotierte Proben abgeschätzte Proportionalität zwischen Löcherkonzentration und Photolysegeschwindigkeit realistisch.

4.3 Flash-Desorptionsmessungen

In den Flash-Desorptionsdiagrammen desorbiert Zink beim Aufheizen der ZnO-Probe in drei Stufen, bei 264°C (Probe 8 bzw. bei 218°C (Probe 9)), bei etwa 450°C und 528°C .

Die Desorption des Zinks bei 450°C nimmt mit steigender Temperatur zu, um nach Erreichen eines Maximalwertes, dem instationären Charakter des ZnO-Abbaus im Anfangsstadium folgend, wieder abzufallen. Nach mehreren Heizzyklen wird diese Instationarität geringer, und die Intensitätsabnahme nach dem Maximum ist weniger steil. Da das Maximum hier durch eine Instationarität der Verdampfung und nicht aus einer maximalen Desorptionsgeschwindigkeit aufgrund der Heizraten und der Oberflächenbedeckung stammt, kann in diesem Fall eine Abschätzung der Aktivierungsenergie nach Gl. 52 nicht erfolgen.

Die Desorptionsspektren des atomaren Sauerstoffs zeigen ab 450°C einen zur Zinkdesorption analogen Intensitätsverlauf, mit einer instationären Verdampfung bei konstanter Temperatur ($T \approx 600^\circ\text{C}$). Es bleiben jedoch die vergleichbaren Peaks bei niedriger bzw. höherer Temperatur aus und die Peaks bei 162°C und 413°C werden als cracking pattern Anteile, der bei diesen Temperaturen erfolgenden Wasserdesorption zugeordnet.

Die kontinuierliche Folge der Zink- und Sauerstoff- Desorptionspektren, auch bei einer Vorperiode von nur 20 s in Heizvorgang 6 (Abb. 24) und 15 s in Heizvorgang 4 (Abb. 27), zeigt, daß ein Restgaseinfluß auf die Desorption oberhalb 450 °C auszuschließen ist, zumal auch aus der Berechnung über die Stoßzahl auf die Fläche der ZnO-Probe sich ähnlich niedrige Werte wie bei der Abschätzung in Kap. 4.2 ergeben. Dazu zeigen auch die Desorptionsspektren des Wassers (Abb. 29), daß eine Vorperiode von 2 min nicht ausreicht, um eine Restgasadsorption und eine daraus bedingte chemische Einflußnahme reaktiver Partner im Restgas mit etwa gleichen Partialdrucken (s. Abb. 10b) zu bewirken.

Der instationäre ZnO-Abbau kann nach diesen Überlegungen wahrscheinlich als kongruent bei Temperaturen um 600 °C mit Zink und atomarem Sauerstoff als Abbauprodukte angesehen werden. Eine mögliche Abweichung aufgrund einer Nichtstöchiometrie des Zinkoxids oder eventuellen kinetischen Hemmungen kann, wegen der geringfügigen Unterschiede und einer fehlenden Eichung zur Absolutmessung, nicht festgestellt werden. Im Bereich der Zinkdesorptionspeaks bei 264 °C und 528 °C muß, da die entsprechenden Sauerstoffpeaks nicht beobachtet werden, andererseits von einer inkongruenten Desorption ausgegangen werden.

Von den zuletzt genannten Peaks nimmt der Peak mit der niedrigeren Temperatur in seiner Intensität mit der Dauer der Vorperiode stark zu und desorbiert gemeinsam mit Wasser ($T_m = 236$ °C, Probe 9), was zu einer etwa gleichen Desorptionsenergie von ca. 29 kcal/Mol (Tab. 6) führt. Im Gesamtdruckdiagramm folgt daraus ein gemeinsamer Druckanstieg, und es liegt der Schluß nahe, daß beide Prozesse im Zusammenhang stehen. Da eine Reaktion aufgrund direkter Stöße von H_2 auf die Fläche nach der quantitativen Abschätzung nicht in Frage kommt, bietet sich die Überlegung an, daß Wasserstoff aus der Restgasphase an ZnO adsorbiert wird und mit dem Temperaturanstieg der Flash-Desorption zu Zink und Wasser reduktiv abreagieren. Die desorbierte Zinkmenge wäre dann proportional der Zeit der H_2 -Adsorption. Ein anderer Beweis für die Reduktion des ZnO

durch chemisorbierten Wasserstoff ist die relativ stärkste Zunahme des H_2O -Peaks ($T_m = 236^\circ C$) mit der Dauer der Vorperiode im Vergleich zu den zwei anderen H_2O -Peaks, die einer Wasseradsorption und Desorption zugrunde liegen (s. u.). Im Fall einer Wasseradsorption aller drei H_2O -Desorptionspeaks aus dem Restgas müßte für den mittleren Peak eine gleiche Intensitätsrelation zum ersten und dritten Peak über alle Desorptionsspektren, unabhängig von der Dauer der Vorperiode, erhalten bleiben. Für die H_2O -Desorption 1 und 3 zeigen sich nach etwa 2 Stunden annähernd gleiche Sättigungswerte und bei monomolekularer Bedeckung der ZnO -Oberfläche vor der Desorption, sollte bei etwa gleicher Fläche unter den drei Desorptionspeaks, jeder Wasserdesorption und der korrespondierenden Zinkdesorption etwa die Menge einer $1/3$ Monolage entsprechen.

Die Interpretation der Reduktion von ZnO durch chemisorbierten Wasserstoff wird durch den Vergleich, der hier gefundenen Desorptionsenergie mit der Aktivierungsenergie, die mehrere Autoren [70, 71, 72] für die ZnO -Reduktion durch H_2 gleich 28 kcal/Mol angeben und als Desorptionsenergie des Zinks von der ZnO -Oberfläche deuten, unterstützt. Weiterhin sprechen für das vorgeschlagene Modell IR-Untersuchungen von Eischens et al. [73], die eine H_2 -Chemisorption an ZnO bei $30^\circ C$ nachweisen konnten und eine Leitfähigkeitszunahme oberhalb $160^\circ C$ infolge der Reduktion von ZnO und damit verbundenen Zn_1 -Anreicherung feststellten.

Der Peak bei $528^\circ C$ ist unabhängig von der Vorperiode und sollte aus einer Zinkdesorption stammen, deren Menge weit unter einer Monolage liegt. Eine quantitative Abschätzung dazu wird möglich, wenn man die Heizzyklen 7 - 10 (Abb. 25) mit den Heizzyklen 17 und 18 vergleicht. In 17 und 18 sollte die Zinkdesorption etwa $1/3$ einer Monolage (s. o.) betragen. Durch Vergleich der Flächen unter den Kurven ergeben sich für die Zinkdesorption bei $528^\circ C$ etwa 1 - 10 % einer Monolage und entsprechen damit etwa der Zinkkonzentration in den Stufenlagen. Daraus sollte dieser Peak mit einer Desorption von Zink aus der Stufenlage direkt in die Gasphase verbunden sein. Die Desorptionsenergie von 46,5 kcal/Mol für diesen

Vorgang ist plausibel, wenn E_d aus der Adatomlage ca. 29 kcal beträgt.

Beobachtet man nach diesem Modell den Gang der Zinkdesorption in einem Heizzyklus unter Berücksichtigung der Vorperiode entsteht folgendes Bild:

Die Adsorption von H_2 und H_2O aus dem Restgas bei 25 °C führt bei Temperaturerhöhung zur Desorption von Wasser unter Berücksichtigung, daß Wasserstoff Zinkoxid reduziert. Bei 264 °C ist für die Reduktionsgeschwindigkeit ein Maximalwert erreicht, und mit dem weiteren Ansteigen der Temperatur sollte eine adsorbatfreie Oberfläche entstehen. Oberhalb 450 °C beginnt dann der instationäre ZnO-Abbau, und es wird zur Desorption des Zinks aus Adatomlagen schnell ein Gleichgewicht zwischen diesen und denen in Stufenlagen eintreten. Mit höher werdender Temperatur desorbieren die Zinkatome aus der Stufenlage (dieser Vorgang ist nur bei Flash-Desorptionmessungen möglich), und es wird danach ein temperaturabhängiges Gleichgewicht für einen kongruenten ZnO-Abbau aufrechterhalten.

Bemerkenswert zu diesem Ablauf ist, daß der 528 °C - Peak vor dem 264 °C - Peak auftritt, der sich erst im Heizzyklus 9 als Schulter im 528 °C-Peak andeutet und im Heizzyklus 10 bei gleicher Dauer der Vorperiode von 15 min stärker ausgeprägt ist. Abb. 40 zeigt die Menge des desorbierenden Zinks bei 264 °C der Heizzyklen 10 - 18 in Abhängigkeit der Dauer der Vorperiode. Es fällt auf, daß die Zunahme nicht linear mit der Zeit ist und auch keinem Sättigungswert entgegenläuft. In Verbindung mit diesem Befund kann das späte Auftreten des 264 °C-Peaks mit der sich ändernden Fehlordnung, die von Heizzyklus zu Heizzyklus im instationären Anfangsbereich der Thermolyse eintreten sollte, erklärt werden.

Vor Beginn der Flash-Desorption ist die Oberfläche durch chemisorbierten Sauerstoff belegt, und für die Chemisorption des Wasserstoffs in diesem Stadium ist der folgende Vorgang denkbar



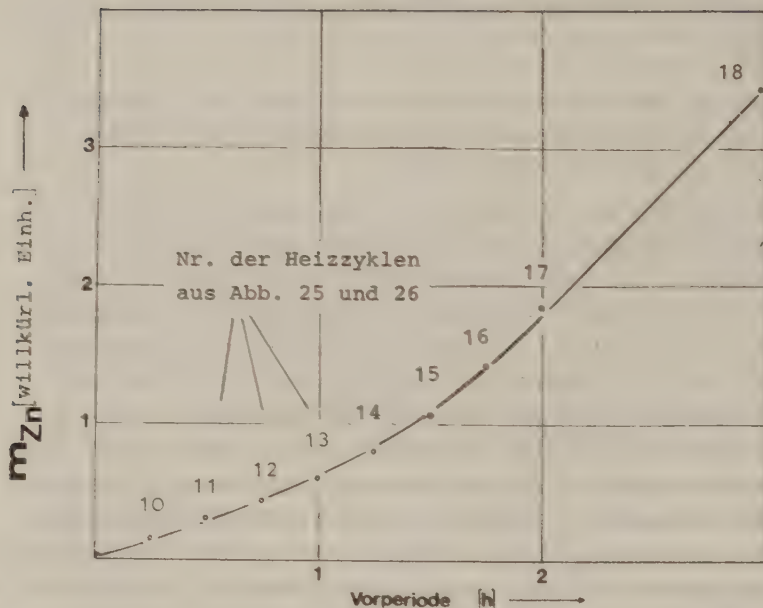


Abb. 40 Darstellung der desorbierten Zinkmenge in den Heizzyklen 10 - 18 bei 264 °C mit der Dauer der Vorperiode.

Nach Abb. 5 muß das abgegebene Elektron dabei die Potentialbarriere von 0,8 eV überwinden. Eine entsprechende Aktivierungsenergie wurde auch von Hirschwald [89] für die ZnO-Reduktion durch H_2 gefunden. Mit fortschreitender Verdampfung wird chemisorbierter Sauerstoff und damit das Teilpotential eV_D abgebaut. In diesem Zusammenhang ist es nach einer Arbeit von Cunningham und Samman [90] denkbar, daß die geringe Stoßzahl des Sauerstoffs aus dem Restgas eine gewisse Bandaufwölbung über einen längeren Zeitraum aufrecht erhält. Mit fortschreitender Thermolyse wird jedoch eine Zn_1 -Anreicherung und damit eine Elektronenanreicherung in der Randschicht erfolgen. Bei einem Wert oberhalb der Entartungskonzentration sinkt bei entsprechend hoher Donatorenflächendichte die Kante des Leitungsbandes an der Oberfläche unter das Fermi-Niveau. Hirschwald [89] schätzt für diesen Fall eine Verminderung der Aktivierungsenergie der Wasserstoffchemisorption um bis zu 7,5 kcal ab, die im hier geschilderten Fall eine stärkere H_2 -Adsorption mit jedem Heizzyklus zuläßt.

Die Interpretation über die Herkunft der Wasserdesorptionspeaks bei 162 °C und 413 °C wurde schon weiter oben der Chemisorption von H_2O -Molekülen aus der Restgasphase zugeordnet und mengenmäßig durch Erreichen eines Sättigungswertes mit 1/3 einer Monolage abgeschätzt. Dazu hat Fuhrmann [74] aus Aciditätsmessungen an partiell dehydratisierten Zinkoxidoberflächen auf unterschiedliche Chemisorptionsformen des Wassers geschlossen. Ein detailliertes Modell zur H_2O - Chemisorption geben Mattman et al. [75], nachdem sie zwei Chemisorptionstypen durch IR - Messungen nachweisen konnten. Danach soll an der $OOO1$ -Fläche ein Bindungszustand über die Hydroxidgruppe mit einem Zinkatom in der Oberfläche realisiert werden, während auf der $OOO\bar{1}$ -Fläche die chemisorbierten OH-Gruppen mit drei Zinkatomen koordiniert sind. Die im letzten Fall bedingte Schwächung der OH-Bindung sollte im Fall der Desorption zu einer geringeren Desorptionsenergie führen. Nach diesen Vorstellungen erfolgt der Peak mit der Desorptionsenergie von 24,3 kcal/Mol aus einer Chemisorption an der Sauerstofffläche, während der Peak mit der Desorptionsenergie von 38,9 kcal/Mol einer Wasserdesorption von der Zinkfläche zugeordnet werden sollte.

Das Ausbleiben von Kohlenmonoxid und Kohlendioxid in den Spektren vereinfacht die Interpretation der vorher diskutierten Wasserstoffchemisorption und Reduktion, da hier durch CO keine Konkurrenzreaktion zur Wasserstoffreduktionsreaktion auftreten kann. Für CO_2 und O_2 fehlen darüber hinaus die Desorptionspeaks, weil zum einen aufgrund nur geringster Spuren (s. Abb 10 b) im Restgas diese Adsorption vernachlässigt werden kann und zum anderen molekularer Sauerstoff als Abbauprodukt vom Zinkoxid nicht beobachtet wird. Das Ausbleiben der CO Adsorption und einer daraus folgenden CO Desorption in den Flash-Diagrammen kann durch die Arbeiten von Levi und Steinberg [76] sowie von Sachtler [77] erklärt werden. Beide finden eine nur schwach gebundene reversible Physisorption von CO an ZnO bei -78 °C bzw. 30 °C, die offensichtlich im oben geschilderten Fall zugunsten der anderen Chemisorptionsprozesse zurückgedrängt wird.

4.4 REM-, SIMS- und XPS-Untersuchungen

Die Frage der Oberflächentopologie im Hinblick auf den stationären ZnO-Abbau ist von Stolze [40] mit dem Ergebnis diskutiert worden, daß die Anzahl der Halbkristallagen an Schraubenversetzungen und hexagonalen Löchern sowie Subkorgrenzen eine Ursache für die unterschiedlichen Verdampfungsgeschwindigkeiten der verschieden indizierten Kristallflächen ist.

In einer anderen Arbeit [78] konnte aus rastermikroskopischen Aufnahmen an HCl-geätzten ZnO-Proben das Aufwachsen feiner Einkristallwhisker nach einer Sauerstoffvorbehandlung beobachtet werden.

Auf der $000\bar{1}$ -Fläche wachsen während der Sauerstoffvorbehandlung feine Einkristallwhisker, die sich an den Kanten und auf den Pyramidenspitzen zu einem feinen ZnO-Film verdichten. Abb. 41 zeigt eine Übersicht über die Pyramiden auf der Sauerstofffläche für diesen Fall.



Abb. 41 Ätzpyramiden auf der Sauerstofffläche nach der O_2 -Behandlung

Auf der 0001 -Fläche wachsen ebenfalls, parallel zur c -Achse des Substratkristalls, feine Einkristallwhisker (Abb. 42 und 43). Die als dunkle Fläche in Abb. 42 erscheinenden Inseln auf der Oberfläche sind bereits geschlossene Einkristallfilme. In Abb. 43 erkennt man deutlich, daß sich dieser Film aus

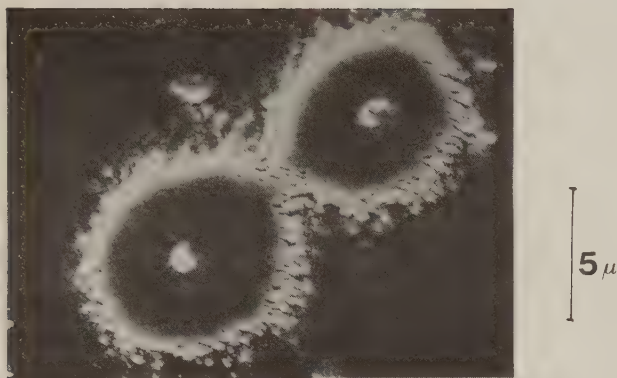


Abb. 42 Einkristallfilme auf der 0001-Fläche nach der O_2 -Behandlung

einzelnen Mikrokristalliten zusammensetzt. In der Mitte der Inseln befinden sich helle Erhebungen, die wahrscheinlich als Keim für das Wachstum der Einkristallfilme dienen.

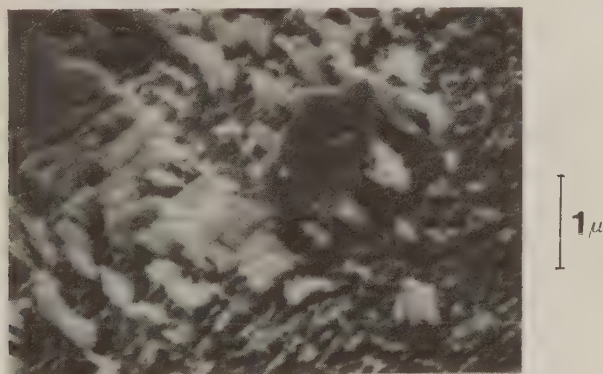


Abb. 43 Detail aus Abb. 42

In dieser Arbeit wurden nun unter in situ Bedingungen Veränderungen an den sauerstoffbehandelten Basisflächen bei $600^\circ C$ im Rastermikroskop direkt beobachtet, und im wesentlichen werden die Ergebnisse aus den Thermolysemessungen bestätigt. Der Abbau von ZnO während der Heizversuche im Mikroskop ist bei den relativ niedrigen Temperaturen auf der Sauerstoffseite geringer als auf der positiven Zinkbasisfläche. Dies steht in Übereinstimmung mit der Thermolyse im instationären Anfangsstadium, wo gerade

zu Beginn der Messungen die größten Verdampfungsgeschwindigkeiten auf der 0001-Fläche festgestellt wurden. Der "optisch" unterschiedliche Abbau an den Zinkflächen der Proben 10 und 11, zum einen ein flächenartiger Abbau von den Kanten ausgehend an Probe 10 und zum anderen über Lochkeime zu hexagonalen Ätzgruben an Probe 11, ist in der unterschiedlichen Vorgeschichte der Proben begründet. Das chemische Ätzen mit Salzsäure (Probe 10) führt zu Stufen und Schraubenversetzungen von hexagonaler Struktur, während das thermische Ätzen im Vakuum (Probe 11) eine große Zahl von Lochkeimen in der Oberfläche erzeugt, einem Befund, der auch von Stolze [40] für die stationäre Verdampfung angegeben wird. Die Aufnahmen der Oberfläche und der darin erkennbare ZnO-Abbau an Probe 11, die einer wiederholten stationären Verdampfung und anschließender O_2 -Vorbehandlung unterworfen wurde, zeigen, daß das Aufwachsen der reaktiven Schicht reproduzierbar erfolgen kann. Da die Verdampfung im instationären genau wie im stationären Bereich an der 0001-Fläche zu hexagonalen Abbaustrukturen führt, kann vermutet werden, daß die energetisch weniger stabile Deckschicht epitaktisch auf dem Substratkristall aufwächst.

Wie in den REM-Untersuchungen bestätigen sich auch in den SIMS-Messungen Tendenzen, die an anderer Stelle in dieser Arbeit schon ausgeführt wurden. Allgemein kann gesagt werden, daß die zinkreichen Proben im Tiefenprofil, bewirkt durch das Argon-Sputtern, eine stark abnehmende Zink-Sekundärionenkonzentration zeigen, während die ZnO-Intensität mit zunehmenden Abbau nahezu konstant bleibt. Das bedeutet, daß die Zusammensetzung des Festkörpers sich zugunsten eines weniger stark fehlgeordneten Zinkoxids verändert. Die anderen Sekundärionen Zn_2 und Zn_2O zeigen wie die Zinkintensität eine ähnlich abfallende Tendenz, die in einer abnehmenden Zn_1 -Konzentration mit zunehmender Sputterzeit begründet ist. Interessant ist, daß trotz Reduktion des Materials mit CO während der Vorbehandlung, die ZnOH-Intensität der Masse 81 stärker in den oberflächennahen Bereichen auftritt als der ZnO-Peak der Masse 80, und erst nach einer Sputterzeit von 45 Minuten sich das Verhältnis zugunsten der ZnO-Molekel verändert. Damit bestätigt sich ein Beitrag in

Kapitel 4.3, daß die Chemisorption von Wasserstoff am ZnO stark begünstigt ist und aufgrund des kleinen Teilchenradius auch in die Randschicht hinein wirkt. Würde es sich bei der ZnOH-Molekel um eine Wasseradsorption handeln, müßte der Intensitätsabfall schon nach Abtragung einer Monoschicht eintreten.

In Übereinstimmung der geschilderten Veränderungen der Fehlordnungsstruktur durch die Sauerstoffvorbehandlung zeigt Probe 15 keine Zn_2 oder Zn_2O Sekundärionen, während andererseits sauerstoffreiche Produkte im Spektrum der negativen Ionen auftreten. Die etwa gleich starken Intensitäten von ZnO_2 und ZnO sprechen für eine Veränderung der Fehlordnung bishin zum Entstehen von Zinkleerstellen bzw. Zwischengittersauerstoff in den oberflächennahen Bereichen.

Eine weitere Unterstützung des vorgeschlagenen Modells zur Veränderung der Fehlordnung des Zinkoxids bieten die XPS-Untersuchungen. Durch diese Messungen kann qualitativ zwischen Gittersauerstoff und Zwischengittersauerstoff unterschieden werden. Das Aufspalten des $\text{O } 1\text{ s } 1/2$ Peaks deutet die Existenz von zwei Sauerstoffspezies in einer unterschiedlichen chemischen Umgebung an. Die höhere Bindungsenergie des 531,4 eV Peaks verglichen mit dem 529,3 eV Peak deutet eine geringere Ladung auf der ersten Spezies an. Da der Gittersauerstoff im ZnO eine negative Ladung trägt, wird die 531,4 eV Spezies mit der vergleichbar kleineren Ladung dem aktiven Sauerstoff in der thermisch instabilen und photolytisch aktiven ZnO-Probe zugeordnet werden können. Der 529,3 eV Peak wäre dann dem normalen Volumensauerstoff im ZnO-Gitter zuzuordnen. Zusätzliche Messungen, die von Grunze [79] durchgeführt wurden, zeigen, daß das Maximum des Zink 3 d-Bandes und die Niveaus der Zink-Rumpfelektronen mit zunehmenden Zinkgehalt der Proben zu höheren Bindungsenergien ($\Delta = 1,5 - 0,3$ eV) verschoben sind. Dabei sind die Bindungsenergien der Rumpfelektronen des zinkreichen Zinkoxids in Übereinstimmung ($\pm 0,2$ eV) mit Werten von Schön [80] sowie Vesely und Langer [81]. Die beobachtete Verschiebung der Energien der Zink-Rumpfelektronen mit zunehmenden Zinkgehalt kann mit einem

unterschiedlichen Hybridisierungsgrad der Zinkvalenzelektronen in sauerstoffreichen bzw. zinkreichen ZnO-Schichten erklärt werden. Diese Veränderung der Hybridisierung kann dann eine stärkere ZnO-Bindung begründen und damit die höhere thermische Stabilität erklären.

5. Zusammenfassung

In einer Ultrahochvakuumapparatur wurden undotierte und Li-dotierte polykristalline ZnO-Schichten, sowie die 0001- und 000 $\bar{1}$ -Flächen undotierter ZnO-Einkristalle einem thermischen und photochemischen Abbau unterworfen. Als Desorptionsprodukte wurden Zink und atomarer Sauerstoff im Massenspektrometer identifiziert, und aus den massenspektroskopischen Intensitäten konnte die Verdampfungsgeschwindigkeit ermittelt werden.

Das undotierte polykristalline Material und die 0001-Fläche der ZnO-Einkristalle zeigten nach einer Sauerstoffvorbehandlung ein instationäres Abbauverhalten oberhalb 320 °C über etwa 400 Monolagen. Während der ersten 100 Abbaulagen in diesem Bereich konnte durch UV-Bestrahlung der Proben die Sublimationsgeschwindigkeit anfänglich um etwa 100 % erhöht werden. Diese Rate nahm mit zunehmendem Abbau kontinuierlich bis auf Null ab.

An den 000 $\bar{1}$ -Flächen wurde ein geringeres instationäres Anfangsstadium von etwa 120 Abbaulagen und keine photochemische Verdampfung gefunden.

Die Li-dotierte Probe zeigte eine instationäre Verdampfung mit anfänglich etwa 30 % Photoanteil, der sich während des instationären Bereichs auf 10 % reduzierte.

Nach Abklingen der instationären Verdampfung wurde an allen Proben ein stationärer Zinkoxidabbau zwischen 750 und 950 °C gemessen, dessen Temperaturabhängigkeit einer Arrheniusgeraden folgte. An der Li-dotierten Probe konnte im stationären Bereich neben der Thermolyse bei UV-Einstrahlung weiterhin ein Photoanteil von 10 % gemessen werden.

Die instationäre Verdampfung und überlagerte Photolyse war durch erneute Sauerstoffvorbehandlung der Probe wiederholbar. Vakuumgetemperte oder mit Argon vorbehandelte Proben zeigten sofort die stationäre Verdampfung.

Aus Flash Desorptionsmessungen an polykristallinem ZnO folgt, daß der instationäre Abbau sauerstoffreicher Proben aus einer kongruenten Desorption von Zink und atomarem Sauerstoff ($T > 600\text{ }^{\circ}\text{C}$) besteht.

Die Desorption der Sauerstoffatome tritt oberhalb $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ ein. Zink desorbiert bei $264\text{ }^{\circ}\text{C}$, $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ und $528\text{ }^{\circ}\text{C}$ und diffundiert in einer Konkurrenzreaktion zur Desorption auf Zwischengitterplätze. Der $264\text{ }^{\circ}\text{C}$ -Peak stammt aus einer Reduktion durch aus dem Restgas chemisorbierten Wasserstoff. Bei $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ beginnt der instationäre thermische Abbau und der $528\text{ }^{\circ}\text{C}$ -Peak resultiert aus einer Desorption von Stufenplätzen der ZnO-Oberfläche.

Für die Desorption der Zinkatome aus der Selbstadsorptionsschicht wurde eine Desorptionsenergie von 29 kcal/Mol und für die Desorption aus der Stufenlage in die Gasphase von $46,5\text{ kcal/Mol}$ gefunden.

Wasser wird aus der Restgasphase am ZnO adsorbiert und zeigt im Desorptionsspektrum zwei H_2O -Peaks, deren Desorptionsenergien von $24,3$ und $38,9\text{ kcal/Mol}$ aus der flächenspezifischen Adsorption an den polaren Basisflächen resultieren. Ein dritter H_2O -Peak wird aus der ZnO-Reduktion durch H_2 beobachtet.

Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen zeigen den Abbau sauerstoffvorbehandelter Einkristallflächen unter in situ Bedingungen. Auf der 0001-Fläche wird an Stufen und Schraubenversetzungen von hexagonaler Struktur ein flächenartiger Abbau beobachtet. Werden die Kristalle vor der Sauerstoffbehandlung thermisch geätzt, erfolgt der Abbau über Lochkeime zu hexagonalen Ätzgruben. An der 000 $\bar{1}$ -Fläche erfolgt der Abbau ebenfalls über Lochkeime.

Die SIMS-Untersuchungen zeigen im Sekundärionenspektrum der zinkreichen Proben mit zunehmender Sputterzeit abnehmende Zn, Zn_2 und Zn_2O -Intensitäten. Sauerstoffreiche Proben zeigen keine Zn_2 und Zn_2O -Intensitäten aber etwa gleich starke ZnO und ZnO_2 -Intensitäten.

Aus den XPS-Untersuchungen wird wegen der Aufspaltung des $O\ 1\ s\ 1/2$ -Peaks auf zwei unterschiedliche Sauerstoffformen im sauerstoffvorbehandelten Zinkoxid geschlossen.

Aus den Ergebnissen folgt, daß der thermische Zinkoxidabbau von der Fehlordnung der Proben abhängig ist. Unter der Annahme der Frenkelfehlordnung wird aufgrund der Sauerstoffvorbehandlung Zink auf Zwischengitterplätzen aus der oberflächennahen Randschicht entfernt und eine fehlordnungsfreie bzw. $|Zn|$ oder O_1 -reiche Modifikation erhalten, die nach den gezeigten Geschwindigkeitsgleichungen thermisch instabil ist und einen photoaktivierten Abbau zuläßt. Für den instationären Verdampfungsfall und die Photolyse wird ein Mechanismus vorgeschlagen, bei dem, möglicherweise unter Mitwirkung von Akzeptoren die durch die Sauerstoffvorbehandlung erzeugt wurden, Band - Band - Übergänge erfolgen, die zur Lockerung der Zink - Sauerstoffbindung beitragen.

Die gemessenen Zinkdesorptionsenergien aus Adatom- und Stufenlagen bestätigen das Modell, daß der geschwindigkeitsbestimmende Schritt des stationären ZnO -Abbaus, die dissoziative Abtrennung aus der Halbkristallage, mit dem Primärschritt des Elektronenübergangs im Bandabstand ist.

6. Literaturverzeichnis

- 1 Heiland G., Kunstmann P., Pfister H., Z. Physik 176 (1963) 485
- 2 Heiland G., Kunstmann P., Surface Sci. 13 (1969) 72
- 3 Heiland G., Mollwo E., Stöckmann F., Solid State Phys. 8 (1959)
- 4 Allsopp H. I., Roberts I.P., Trans. Faraday Soc. 55 (1959) 1386
- 5 Norman H. J., Austr. J. Chem. 20 (1967) 85
- 6 Duck M. J., Nelson R. L., Trans. Faraday Soc. I 70 (1974) 436
- 7 Hagemark K. J., Toren D. E., J. Elektrochem. Soc. 122 (1975) 992
- 8 Panasyuk G. P., Danchevskaja M. N., Kobozev N. J.
Russ. J. Phys. Chem. 41 (1967) 354
- 9 Seitz M. A., Pinter W. F., Hirthe W. M., Mat. Res. Bull. 6 (1971)
- 10 Galland D., Herve A., Solid St. Comm. 14 (1974) 953
- 11 Hoffmann K., Hahn D., Phys. stat. sol. (a) 24 (1974) 637
- 12 Choricuca C., Seteka M., Sancier K. M., Kvan T.,
Preprint No. 5, IV Int. Kongreß über Katalyse, Moskau 1965
- 13 Utsch B., Hausmann A., Z. Physik B 21 (1975) 27
- 14 Hagemark K.J., Chaca L. C., J.Sol. state Chem. 15 (1975) 261
- 15 Bogner G., J. Phys. Chem. Sol.. 19 (1961) 235
- 16 Lander J. J., J. Phys. Chem. Sol. 15 (1960) 324
- 17 Norman V. J., Aust. J. Chem., 21 (1968) 299
- 18 Chon H., Prater C. D., Disc. Faraday Soc. 41 (1969) 380
- 19 Chon H., Pajares J., J. Catalysis 14 (1969) 257
- 20 Schlosser, Herzog, Ber. Bunsen. phys. Chem. 71 (1967) 358
- 21 Leysen R., van Orshaegen G., van Hove H., Neyens A.,
Phys. stat. sol. (a) 18 (1973) 613
- 22 van Hove H., Leysen R., Phys. stat. sol. (a) 9 (1972) 361
- 23 Ruppel, Gerritsen, Rose, Helvet. Phys. Acta, 30 (1957) 504
- 24 Van der Vorst W., van Craeynest F., Phys. stat. sol 9 (1965) 749
- 25 Thull E., Diplomarbeit, Freie Universität
Berlin (1970)
- 26 Das B. N., Lampion C. B., Menna A. A., Wolff G. A.
Technical Report AFML-TR-69-13 (1968)
- 27 Cope J.O., Campbell I. D., Faraday Trans. I, 69-(1973) 1
- 28 Tench A. J., Lawson T., Chem. Phys. Letters 8 (1971) 177
- 29 Tanaka K., Blyholder G., J. Phys. Chem. 76 (1972) 3184
- 30 Horiguchi H., Seteka M., Sancier K. M., Kvan T.
Preprint, IVth International Congress on Catalysis Moscow, (1968)

- 31 Mc Vicker J. E., Dissertation, Ohio State University (1974)
- 32 Kröger F. A., Vink H. J., Solid State Phys. 3 (1956) 310
- 33 Kröger F. A., The Chemistry of imperfect Crystals
North-Holland Publishing Co., Amsterdam (1964)
- 34 Molinari E., Symp. Electronic Phenomena in Chemisorption and
Catalysis on Semiconductors Moskau (1968), Walter de Gruyter
- 35 Hauffe K., Angew. Chem. 72 (1960) 730
- 36 Hauffe K., Die Naturwissenschaften 44 (1967) Heft 8
- 37 Hirschwald W., Stolze F., Zeit. Phys. Chem. N. F. 77 (1972)
- 38 Knudsen M., Ann. Phys. (Leipzig) 28 (1909) 75
- 39 Langmuir J., Phys. Rev. 2 (1913) 329.
- 40 Stolze F., Dissertation, Freie Universität Berlin (1969)
- 41 Kossel W., Nachr. Ges. Wiss. Göttingen (1927) 135
- 42 Stranski J. N., Z. Physik. Chem. 136 (1928) 259
- 43 Knacke O., Stranski I. N., Wolff G., Z. Phys. Chem. 198 (19)
- 44 Hirschwald W., Stranski I. N., Proc. Intern. Symp.,
Condensation and Evaporation of Solids, Gordon Breach 1964,
- 45 Brewer L., Mastik D. F., J. Chem. Phys. 19 (1951) 834
- 46 Anthrop D. F., UCRL-10708, (1963)
- 47 Hirschwald W., Stolze F., Stranski I. N., Z. Phys. Chem
N. F. 42 (1964) 96
- 48 Hirschwald W., Grade M., Diplomarbeit Freie Universität (19
- 49 Hoenig C. L., Ph. D. Thesis, UCRL-7521 (1964)
- 50 Galluzo R. J., Searcy A. W., High Temperature Sci. 3 (1971)
No. 6, 491
- 51 Kohl D., Henzler M., Heiland G., Surf. Sci. 41 (1974) 403
- 52 Ehrlich G., Modern Methods in Surface Kinetics, Advances
in Catalysis 14 (1963) 271
- 53 Petermann L. A., Progress in Surf. Sci., 3 (1972-3) 1
- 54 Hickmott T. W., Ehrlich G., J. Phys. Chem. Solids, 5 (1958)
- 55 Redhead P. A., Trans. Faraday Soc. 57 (1961) 641
- 56 Redhead P. A., Vacuum 12 (1962) 203
- 57 Randall J. T., Wilkins M. H. F., Proc. Roy. Soc. A 184
(1945) 347
- 58 Coughlin C., US Bur. Mines Bull. (1954) 542
- 59 Littbarski R., Diplomarbeit, FU-Berlin

- 60 Morrison S. R., Advance in Catalysis VII (1955) 259
- 61 Sancier K.M., J. Catalysis 5 (1966) 314
- 62 Schelfaut F., Maenhout van der Vorst W., Photogr. Korresp.
8. Sonderheft (1966) 19
- 63 Cimino A., Mazzone G., Porta P., Z. Phys. Chem. N. F. 41 (1964) 54
- 64 Thomas G. P., J. Phys. Chem. Sol. 3 (1957) 229
- 65 Chang S. C., Mark P., Surf Sci. 46 (1974) 293
- 66 Hirschwald W., Knacke O., Stranski I. N., Z. Elektrochem.
Ber. Bunsenges. physik. Chem. 66 (1962) 29
- 67 Morrison S. R., J. Vac. Sci. Techn. 7 (1970) 87
- 68 Collins R.J., Thomas D. G., Physic Rev. 112 (1958) 388
- 69 Medved D.B., J. chem. Physics 28 (1958) 870
- 70 Hirschwald W., Noack D., Z. Phys. Chem. NF 77 (1972) 1
- 71 Imoto T., Harano Y., Nishi Y., Nippon Kagaku Zussshi 84 (1963) 115
- 72 Hegedüs A.J., Kiss A. B., Microchimica Acta, Heft 4-5 (1966) 813
- 73 Eischens R.P., Pliskin W.A., Low M.J.D., J. Catalysis 1 (1962) 180
- 74 Fuhrmann H., Z. anorg. u. allg. Chemie 355 (1967) 242
- 75 Mathmann G., Osswald H.R., Schweizer F., Helv. Chim. Acta
55 (1972) 1249
- 76 Levi O., Steinberg M., Surf. Sci. 5 (1966) 385
- 77 Sachtler W.M.H., Proc. 3rd Int. Congr. on Catalysis, Amsterdam
North Holland Publishing Comp. (1964)
- 78 Grunze M., Hirschwald W., Thull E., Z. Phys. Chem. NF 100 (1976) 201
- 79 Grunze M., priv. Mitteilungen
- 80 Schön G., J. Electron Spectr. 2 (1973) 75
- 81 Vesely G.J., Langer D.W., Phys. Rev. B. 4 (1971) 1975
- 82 Haber J., Rosinski K., Rusieka M., Faraday Disc. 58 (1975)
- 83 Meese J. M., Locker D. R., Solid State Commun. 11 (1972) 1547
- 84 Hausmann A., Z. Physik 237 (1970) 86
- 85 Doerffler W., Hauffe K., J. Catalysis 3 (1964) 171
- 86 Heiland G., J. Phys. Chem. Solids, Pergamon Press 22 (1961) 227
- 87 Hoenig S. A., Lane J. R., Surf. Sci. 11 (1968) 163
- 88 Hirschwald W., priv. Mitteilungen
- 89 Hirschwald W., Dissertation, TU-Berlin 1961
- 90 Cunningham J., Samman N., Flash-Initiated Surface Reactions...
University College Cork, Ireland (1976)
- 91 Hirschwald W., Kirsch H.-J., priv. Mitteilungen

Lebenslauf

Name: Eike Thull, Berlin 30, Schöneberger Ufer 63

28. 7. 1943 Geburt als Sohn des Arztes Dr. Josef Thull und seiner Ehefrau Hildegard Thull, in Berlin
- 1949-55 Besuch der Grundschule in Berlin-Neukölln
- 1955-62 Besuch des Paul-Natorp-Gymnasiums in Berlin-Friedenau, Abschluß: Abitur
- 1962-69 Chemiestudium an der Freien Universität Berlin
- 1969 Diplomhauptprüfung, anschließend Diplomarbeit "Untersuchungen zur Kinetik der thermischen Dissoziation von Zinkoxid" unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. W. Hirschwald
- 1971 Beginn der Arbeit an der vorliegenden Dissertation in der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Dr. W. Hirschwald

Bisherige Tätigkeiten

- 1969-71 Studentischer Tutor am Institut für Physikalische Chemie und Quantenchemie
- 1971-76 Wissenschaftlicher Assistent im Praktikum "Physikalische Chemie für Chemiker" mit Übungen und Seminaren

Diese Arbeit wurde unter Leitung von Herrn Prof. Dr. W. Hirschwald im Institut für Physikalische Chemie und Quantenchemie der Freien Universität Berlin angefertigt.

Herrn Prof. Dr. W. Hirschwald danke ich für die Anregung zu dieser Arbeit und sein ständiges Interesse an ihrem Fortgang sowie für viele wertvolle Ratschläge und die mir großzügig zur Verfügung gestellten Mittel.

Ferner danke ich allen Kollegen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

